

Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting (ALD)

Syntese og karakterisering

Ingrid Vee



Mastergradsoppgave i Materialer, energi og nanoteknologi
60 studiepoeng

Fysisk Institutt
Matematisk-naturvitenskapelig fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

Desember 2012

Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting (ALD)

Syntese og karakterisering

Ingrid Vee



© Ingrid Vee

2012

Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting: Syntese og karakterisering

Ingrid Vee

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Sammendrag

Hovedfokuset med denne oppgaven har vært å lage organisk-uorganiske hybridmaterialer, i form av tynne filmer ved hjelp av atomlagsavsetting (ALD). Denne gruppen materialer kan bygges opp med utallige kombinasjoner av organiske ligander og forskjellige typer metaller. Dette kan utnyttes slik at en i teorien kan skreddersy et materiale som har de ønskede egenskapene som forskjellige formål krever. Dette krever imidlertid kunnskap om effekten av ulike fremgangsmåter å funksjonalisere materialet. Som et ledd i dette ble det benyttet forskjellige typer fluorinerte dikarboksylsyrer i denne oppgaven, en aromatisk F-tereftalsyre og en lineær F-glutarsyre. Disse ble valgt for å kartlegge fluorets påvirkning av vekst og egenskaper til sluttproduktet, sammenlignet med filmer av tilsvarende ufluorinerte organiske ligander laget tidligere [1]. Aluminium ble brukt som uorganisk del i form av trimetylaluminium.

Det har vært mulig å oppnå selvbegrensende vekst for begge de undersøkte systemene. Vekstraten for Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre er på henholdsvis 0,5 og 0,8 nm/syklus i sine respektive ALD-vindu mellom 200-240 °C og 100-150 °C. Disse fluorinerte filmene viser dermed noe høyere vekstrate enn tilsvarende ufluorinerte filmer [2, 3]. Brytningsindeksen for de fluorinerte filmene er imidlertid litt lavere sammenlignet med de ufluorinerte. Filmene er termisk stabile til ca. 200-300 °C ved oppvarming i inert atmosfære. Fluorinerte organiske molekyler forbindes ofte med hydrofobe egenskaper. Filmene i denne oppgaven viste seg imidlertid å løses lett i vann. Dette har også ført til at enkelte av hybridfilmene, som ellers er amorfe, lot seg overraskende utkrystallisere i fuktig luft.

Filmveksten er studert med kvartskrystall mikrovækt (QCM) men det har ikke vært mulig å bestemme en nøyaktig vekstmekanisme. Veksten av filmene viser meget lineær sammenheng mellom tykkelse og antall sykluser, og filmer så tykke som 2 µm er laget med svært lite gradienter. Ved hjelp av kjernemagnetisk resonans (NMR) er det vist at aluminium i filmene basert på F-glutarsyre er oktaedrisk koordinert. Dette er så vidt vi vet første gang denne teknikken benyttes på hybridfilmer laget med ALD.

Forord

Masteroppgaven ble påbegynt høsten 2010 ved forskningsgruppen NAFUMA på Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Det endelige resultatet ville vært på et helt annet nivå uten de gode rådene, diskusjonene, støtten og ikke minst korrekturlesningen fra mine veiledere Helmer Fjellvåg, Ola Nilsen, Karina B. Klepper og Per-Anders Hansen. Jeg vil også takke den øvrige forskningsgruppen for et godt miljø hvor ideer og tanker lett kan diskuteres over lunsj og en kopp te. Særlig takk til David Wragg og Fredrik Lundvall for innsikt i metallorganiske rammeverk og hjelp med XRD, samt Simon Francis for FTIR-analyse. Eddy W. Hansen og Sissel Jørgensen fortjener også en takk for hjelpen med NMR.

Studietiden kommer til å bli savnet. Fem år på universitetet hadde nok ikke gått like smertefritt hvis det ikke hadde vært for gode klassekamerater og studiemiljøet ellers. Faglige kollokvier og nerdete kakebaking med MENA-jentene i kullet mitt vil bli savnet ekstra mye. Ingrid H. Nygård og Torunn Kjeldstad fortjener en særlig takk for gode minner som samboere, legendariske dansepauser og ”vin og leksekveld”. Jeg vil også takke mine venner fra Langhus. Flere av oss har holdt sammen siden barneskolen, noe som er godt gjort ettersom vi for tiden er spredt for alle vinder. Allikevel, hver gang vi møtes er det som om vi så hverandre i går.

Tusen takk til John M. Modin, som alltid er åpen for å høre mine innerste tanker og følelser. I tillegg er du ikke redd for å si meg noen sannhetens ord, selv om jeg ikke alltid vil høre dem.

En siste takk går til min familie, særlig mamma og pappa. Dere har bestandig stilt opp for meg, noe jeg setter utrolig stor pris på. Nå som studietiden er avsluttet og veien videre er ukjent, er det spesielt godt å vite at jeg alltid er velkommen hjemme.

Ingrid Vee

Blindern, desember 2012

Forkortelser

<i>Forkortelse</i>	<i>Engelsk navn</i>	<i>Norsk navn</i>
AFM	Atomic Force Microscopy	Atomkraftsmikroskopi
ALCVD	Atomic Layer Chemical Vapour Deposition	
ALD	Atomic Layer Deposition	Atomlagsavsetting
ALE	Atomic Layer Epitaxy	
DEZ	Diethyl Zinc	Dietylzink
FTIR	Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy	Fouriertransformert infrarød spektroskopi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
MAS	Magic Angle Spinning	Magisk vinkelspinning
MLD	Molecular Layer Deposition	Molekylagsavsetting
MOF	Metal-organic Framework	Metallorganiske rammeverk
MSE	Mean Square Error	Gjennomsnittlig kvadratfeil
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Kjernemagnetisk resonans
PLO	Phase-Lock Oscillator	Fase-låser-oscillator
QCM	Quartz Crystal Microbalance	Kvartskrystall mikrovekt
TGA	Thermogravimetric Analysis	Termogravimetrisk analyse
TMA	Trimethylaluminium	Trimetylaluminium
UV-Vis	UV-Visible spectroscopy	UV- og synlig lys spektroskopi
XRD	X-ray Diffraction	Røntgendiffraksjon
XRR	X-ray reflectometry	Røntgenreflektometri

Filmene som lages i oppgaven gis følgende navn:

Al-tereftalsyre:	Laget av TMA og tereftalsyre
Al-F-tereftalsyre:	Laget av TMA og tetrafluorotereftalsyre
Al-glutarsyre:	Laget av TMA og glutarsyre
Al-F-glutarsyre:	Laget av TMA og heksafluoroglutarsyre

Se for øvrig også Vedlegg B-1 for struktur og alternative navn på et utvalg ufluorinerde karboksylsyrer.

Innholdsfortegnelse

Kapittel 1: Introduksjon	1
1.1 Introduksjon til atomlagsavsetning	1
1.1.1 Historisk utvikling av tynnfilmer	2
1.2 Introduksjon til hybridmaterialer	3
1.2.1 Historisk utvikling av hybridmaterialer	4
1.2.2 MOF-materialer	5
1.1.1.1 Fluorinerte MOF-materialer	6
1.1.1.2 Aluminiumsbaserte MOF-materialer	7
1.2 Tynne hybridfilmer	8
1.2.1 Generelle bruksområder for tynne hybridfilmer	8
1.2.2 Hybridfilmer med ALD	9
1.2.2.1 Fordeler med ALD	9
1.2.2.2 Ulemper med ALD	10
1.2.2.3 Dikarboksylsyrer og TMA ved ALD	10
Kapittel 2: Teori og metoder	13
2.1 Atomlagsavsetning	13
2.1.1 Parametere som påvirker vekstraten	14
2.1.1.1 Pulsetid	14
2.1.1.2 Rensetid	15
2.1.1.3 Temperatur	15
2.2 Forløperne	16
2.2.1 Trimetylaluminium (TMA)	16
2.2.2 Fluorinerte dikarboksylsyrer	17
2.2.2.1 Innkorporering av fluor i en forbindelse	17
2.2.2.2 Karboksylsyrer og fluorinering	18
2.2.3 Termisk dekomponering i ampulle	19
2.2.4 Termogravimetrisk analyse (TGA)	19
2.3 Karakterisering av filmene	20
2.3.1 In-situ QCM	20
2.3.1.1 Sauerbreys likning	21
2.3.1.2 Å presentere QCM-resultater	22
2.3.1.3 Temperaturkorrigering av kvartskrystallen	23
2.3.2 Spektroskopisk ellipsometri	25
2.3.2.1 Polarisering	25
2.3.2.2 Prinsippet bak ellipsometri	26
2.3.2.3 Dataanalyse	27
2.3.2.4 Cauchy-modellen	28
2.3.3 UV-Vis og FTIR-spektroskopi	28
2.3.3.1 UV-Vis-spektroskopi	29
2.3.3.2 FTIR-spektroskopi	30
2.3.4 Røntgendiffraksjon (XRD)	31
2.3.4.1 Svingekurver	31
2.3.5 Kjernemagnetisk resonans, NMR	32

Kapittel 3: Eksperimentelt arbeid	35
3.1 Forløperne	35
3.1.1 Termisk dekomponering i ampulle.....	35
3.1.2 Termogravimetrisk analyse, TGA	35
3.2 Atomlagsavsetting.....	36
3.2.1 Vanlig filmavsetting	36
3.2.1.1 Substrater	36
3.2.1.2 Tykk film	37
3.2.2 In-situ QCM.....	37
3.2.2.1 Hjemmelagde krystallholdere	38
3.2.2.2 Kalibrering av QCM-kvartskrystall	39
3.3 Karakterisering av filmene	39
3.3.1 Spektroskopisk ellipsometri	39
3.3.1.1 Glass som substrat	40
3.3.2 UV-Vis-spektroskopi.....	41
3.3.2.1 Enkel og diffus transmittans	41
3.3.2.2 Prøveholdere	42
3.3.3 FTIR-spektroskopi.....	42
3.3.4 Røntgendiffraksjon (XRD).....	42
3.3.4.1 Vuggekurve.....	42
3.3.5 Kjernemagnetisk resonans, NMR.....	43
3.4 Varmebestandighet.....	43
Kapittel 4: Resultater.....	45
4.1 Forløpernes egenskaper.....	45
4.2 Vekst av hybridfilmene	46
4.2.1 Pulse og renseparametere fra QCM.....	46
4.2.1.1 Metning av Al-F-tereftalsyre	46
4.2.1.2 Metning av Al-F-glutarsyre	48
4.2.2 ALD-vindu	50
4.2.2.1 Reproduserbarhet av ALD-vinduet.....	51
4.2.3 Bemerkelsesverdige og avvikende filmavsetninger	52
4.2.3.1 Tegn til polymerisering av F-tereftalsyre	52
4.2.3.2 Selektiv vekst av Al-F-glutarsyre på glass.....	54
4.3 Hybridfilmenes stabilitet.....	56
4.3.1 Endring over tid.....	56
4.3.1.1 Krystallinitet	56
4.3.1.2 Endring i tykkelse	60
4.3.2 Varmebestandighet	60
4.3.3 Stabilitet i vann.....	63
4.4 Optiske egenskaper til hybridfilmene.....	64
4.4.1 Brytningsindeks	64
4.4.2 UV-Vis-spektroskopi.....	65
4.4.2.1 Effekter av krystallinsk kvartssubstrat.....	65
4.4.2.2 UV-absorpsjon av hybridfilmene.....	66
4.4.3 FTIR-spektroskopi.....	67
4.5 Tykk film av Al-F-glutarsyre	68
4.5.1 Endring i tykkelse og brytningsindeks	69
4.5.2 Generelle egenskaper.....	70
4.5.3 NMR analyse	71
4.5.4 Stabilitet mot fuktighet.....	72
4.6 Kalibrering av QCM-kvartskrystall.....	75

Kapittel 5: Diskusjon	77
5.1 Forløpernes egenskaper.....	77
5.2 Vekst av hybridfilmene	77
5.2.1 Pulse og renseparametere ved QCM	77
5.2.1.1 F-tereftalsyre.....	78
5.2.1.2 F-glutarsyre.....	78
5.2.2 ALD-vindu	79
5.2.3 Tegn til polymerisering av F-tereftalsyre	81
5.2.4 Selektiv vekst av Al-F-glutarsyre på glass	82
5.3 Utkrystallisering av filmer med Al-F-glutarsyre.....	83
5.3.1 Krystallisering i tynnfilmene	83
5.3.2 Utfelling av tykk film	85
5.3.3 Kjemisk opphav til utkrystallisering.....	85
5.4 Optiske egenskaper	86
5.4.1 Brytningsindeks og UV-Vis-absorpsjon.....	86
5.4.2 FTIR-spektroskopi.....	86
5.5 Stabilitet mot temperatur og fuktighet.....	89
5.5.1 Termisk stabilitet av avsatte filmer	89
5.5.2 Vannløselighet av avsatte filmer	90
5.6 Kalibrering av QCM-kvartskrystall.....	90
Kapittel 6: Konklusjon.....	93
Kapittel 7: Etterord og videre arbeid	95
Vedlegg	97
A. Oversikt over fluorinerte MOF-er og MOF-er med aluminium	99
B. Struktur og navnsetting av utvalgte dikarboksylysyrer	103
C. Nye prøveholdere for UV-Vis-spektroskopi	104
D. Linearitet fra QCM-eksperimenter	105
E. Endring i brytningsindeks etter tid	106
F. Tykkelsesendringer etter oppvarming	107
G. Al ₂ O ₃ -referansebolker fra QCM-kalibrering	108
Referanser	109

Kapittel 1: Introduksjon

Oppgaven har fokusert på atomlagsavsetting (ALD, Atomic Layer Deposition) av organisk-uorganiske hybridmaterialer i form av tynne filmer. Dette er en svært interessant gruppe materialer hvor en i teorien kan kombinere materialets komponenter på utallige måter for å bygge inn de egenskapene som ønskes.

Oppgaven har i stor grad basert seg på tidligere arbeider til Karina B. Klepper. Hun kombinerte hovedsaklig aluminium og forskjellige dikarboksylsyrer som de ulike komponentene i filmene [1]. I dette arbeidet er karboksylsyrene byttet ut med de fluorinerte analogene F-glutarsyre (lineær) og F-tereftalsyre (aromatisk). Målet var å undersøke hvorvidt en kunne funksjonalisere hybridfilmer. Innføring av fluor som funksjonell gruppe fører ofte til at materialeegenskaper som for eksempel brytningsindeks og overflatespenning forandrer seg. Derfor ble de fluorinerte filmenes egenskaper undersøkt med ulike teknikker, og sammenlignet med deres ufluorinerte analoger. Disse to systemene er ikke tidligere blitt laget med ALD.

Før resultatene av forsøkene blir presentert i kapittel 4 introduseres teknikkene, metodene og materialene med fokus på deres potensielle bruksområder, samt tidligere arbeid gjort med ALD-teknikken innen dette området.

1.1 Introduksjon til atomlagsavsetting

En tynnfilm er et tynt lag med materiale som ofte ligger på et annet materiale, kalt substrat. Begrepet tynne filmer omfatter typisk lag fra 1 – 1000 nm, i motsetning til tykke filmer som ofte er større, gjerne flere mikrometer. Denne oppgaven tar i bruk atomlagsavsetting*, ALD (Atomic Layer Deposition). Jevne filmer, selvbegrensende vekst og nøyaktig tykkelseskontroll er kjent som noen av kjennetegnene ved ALD [4]. Teknikken går også under flere navn. Da teknikken først ble utviklet gikk den under navnet Atomic Layer Epitaxy (ALE). Siden ordet ”epitaxy” kunne mistolkes, ble ALE etter hvert erstattet av det mer generelle begrepet ALD. Et videre begrep ble valgt for å forhindre at teknikken ble

* På norsk blir Atomic Layer Deposition ofte oversatt til ”atomlagsdeponering” og frittstående ”deposition” til ”deponering”. Dette er upresist, da engelske ”deposition” betyr ”avsetting” på norsk, mens ”deponering” er et synonym til det å pants sette.

misoppfattet som en metode kun egnet for avsetting av filmer med epitaksiell vekst i forhold til substratet.

I tillegg til ALE og ALD blir flere navn brukt, blant annet Atomic Layer Chemical Vapour Deposition (ALCVD) og Molecular Layer Deposition (MLD). Disse begrepene understreker henholdsvis forholdet til teknikken Chemical Vapour Deposition (CVD) og avsettingen av molekyllag i stedet for atomlag. Siden filmene i denne oppgaven ble avsatt som en kombinasjon mellom ALD og MLD, vil navnet atomlagsavsetting og forkortelsen ALD bli brukt i denne oppgaven.

1.1.1 Historisk utvikling av tynnfilmer

En tynn film kan for eksempel dannes om du søler bensin i en vannpytt. Dersom bensinfilmen har variasjoner i tykkelse, dukker ofte regnbuens farger opp på overflaten. Dette er en følge av et interferensmønster som dannes ved at lyset reflekteres mellom bensinfilmen og vannet. Fargespillet skapes altså av den tynne filmen, og dette fenomenet ble første gang rapportert av Robert Hooke og Robert Boyle på 1600-tallet uavhengig av hverandre [5]. Omtrent samtidig var kjøpmenn fra Venezia allerede i full gang med å bruke slike tynne filmer. Disse var riktignok ikke av bensin, men av en amalgamlegering med tinn som ble brukt for å lage baksiden til speil. I 1835 utviklet Justus von Liebig en prosess for å belegge glass med metallisk sølv. Dette dannet grunnlaget for dagens teknikk for å lage speil [1, 6].

For å videreutvikle produksjonen av tynne filmer var gode vakuumpumper en viktig faktor. Vakuum er nødvendig da mange materialer oksiderer dersom de blir eksponert for luft under fordampning. Gjennombruddet skjedde på slutten av 1920-tallet, da oljediffusjonspumper gjorde det mulig å oppnå lavere vakuum [1]. I dag finnes det flere teknikker for å lage tynne filmer. ALD-teknikken som er brukt i denne oppgaven stammer fra arbeid av professor Aleskovskii og hans gruppe i Sovjetunionen på 1960-tallet [7]. Likevel blir teknikken vanligvis ansett for å være utviklet i Finland sent på 1970-tallet av Suntola og medarbeidere. Grunnen til denne forvirringen er at de to forskningsgruppene ikke visste om hverandre før sent på 1980-tallet [7, 8].

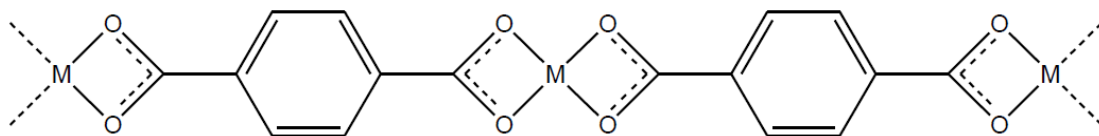
Det var imidlertid ikke før midten av 1990-tallet at interessen for ALD økte kraftig. Da ønsket mikroelektronikkindustrien teknikker for å kunne lage elektriske kretser og komponenter enda mindre enn tidligere. Dimensjonene ble så små at ALD-teknikkens tidligere ulempe, treg

vekstrate, ble mindre viktig [4]. I senere tid har også flere kjente, store internasjonale selskaper som IBM, Intel og Samsung benyttet ALD for å utvikle teknologi [5]. I tillegg har andre bruksområder for eksempel solceller, optikk, beskyttelseslag og gassensorer blitt undersøkt. Markku Leskelä nevner i et foredrag i 2010 flere lovende industrielle bruksområder for ALD. Blant disse er mer avansert mikroelektronikk, termoelektriske materialer og batterier [9].

1.2 Introduksjon til hybridmaterialer

De siste årene har ordet ”hybrid” dukket opp i stadig flere sammenhenger. Et eksempel er hybridbilen som har både forbrenningsmotor og elektrisk motor, et annet er ligeren – som du får ved å krysse en løve og tiger. Selv innen materialteknologi brukes ordet ”hybrid” i mange forskjellige sammenhenger. Det brukes blant annet ofte om kompositter – hvor et materiale, for eksempel i form av partikler eller fibre, innlemmes i et annet materiale for å øke eller forbedre optiske eller mekaniske egenskaper.

I denne oppgaven vil begrepet ”hybridmaterialer” hovedsakelig benyttes som et synonym til koordinasjonspolymerer – materialer som bygges opp av uorganiske metallioner og organiske molekyler (kalt ligander) som kobler sammen metallionene (se skisse i Figur 1.1). Dersom disse materialene er porøse, ofte med en krystallinsk struktur, går de gjerne under navnet metallorganiske rammeverk eller MOF (metal-organic framework). Figur 1.2 c viser strukturen til det tredimensjonale rammeverket kalt MOF-5. Definisjonen av koordinasjonspolymerer og MOF er ikke entydig og variasjon forekommer. IUPAC diskuterer denne problemstillingen i en ny artikkel [10], men har foreløpig ikke kommet med et endelig forslag til korrekt navnsetting. Det er likevel en generell enighet om at koordinasjonspolymerer skiller seg fra tradisjonelle komposittmaterialer ved at bestanddelene samhandler med hverandre på molekylnivå og derfor består av én komponent. Komposittene kan derimot bestå av flere komponenter som er fysisk blandet, men likevel ikke på et molekylært nivå.

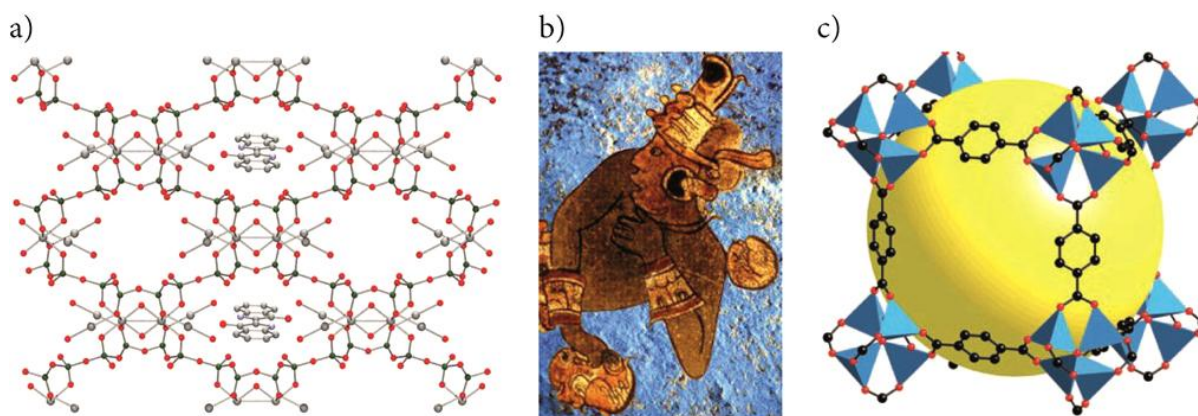


Figur 1.1: Enkel skisse av en koordinasjonspolymer. Det organiske molekylet tereftalsyre er koblet sammen med et metallion [11].

1.2.1 Historisk utvikling av hybridmaterialer

På grunn den økende bruken av ordet ”hybrid”, er det lett å anta at hybrider må være en ny type menneskeskapt materiale. Dette stemmer ikke, for det finnes faktisk flere naturlige opphav til hybridmaterialer. Knokler består for eksempel av en uorganisk del som sørger for mekanisk styrke og struktur, og en organisk del som binder de uorganiske byggeklossene sammen og danner mykt bindevev [12]. I tillegg til naturlige forekomster, vet vi at mennesker allerede for tusener av år siden blandet uorganiske og organiske ingredienser sammen for å lage fargerik maling. Maya-indianerne gjorde dette da de fra indigo og leire dannet en klar blåfarge som fremstår like sterk i dag som den gjorde for tolv århundrer siden [13] (Figur 1.2 b).

De mest velkjente komposittmaterialene ble i stor grad utviklet under den industrielle revolusjonen, særlig i polymer- og malingsindustrien. Begynnelsen av hybridmaterialer, slik de defineres i denne oppgaven, var ikke før interkaleringsskjemien kom like før 1950 [14]. Når gjester (atomer, molekyler eller ioner) føres inn i et krystallinsk vertsgitter og de sammen danner et nytt materiale, kalles dette interkalering [15]. Blåfargen som Maya-indianerne utviklet kommer av en slik interkalering. Fargestoffet indigo går inn i den hvite leira palygorskitt og legger seg i rør lignende kanaler, se Figur 1.2a. Dette gjør at indigoen ikke falmer som den ville gjort dersom den satt åpent på overflaten [16].



Figur 1.2:

- a) Strukturen til mayablått hvor indigo befinner seg i rørkanalene til palygorskitt-leire [16]. Vannmolekyler er fjernet fra figuren.
- b) Kriger på mayablå bakgrunn [17].
- c) MOF-5 hvor hvert hjørne er en klynge av fire Zn (blå pyramider) i tetraeder rundt et oksygen i midten (rødt) [18]. Gul ball viser porestørrelsen til MOF-5.

Den typen hybridmaterialer som er laget i denne oppgaven, koordinasjonspolymerer, ble et vanlig begrep i litteraturen på 50-tallet [19]. Det tok imidlertid lang tid før forskningen virkelig tiltok. Tidlig på 1990-tallet ble det derimot laget porøse koordinasjonspolymerer med interessante mulige bruksområder og etter dette vokste interessen raskt [19]. Bruksområdene er ofte de samme som for MOF-materialene beskrevet i neste kapittel. Forskjellen mellom koordinasjonspolymerer og MOF-er er at sistnevnte ofte har krystallinsk struktur.

1.2.2 MOF-materialer

MOF-materialer er ofte stabile til godt over 200 °C. De er som regel krystallinske og har porer med særdeles høyt overflateareal. Porestørrelsene i disse materialene overgår ofte det som er kjent for andre porøse materialer som for eksempel zeolitter [20]. Overflatearealet medfører at disse materialene har et bredt spekter av mulige egenskaper – katalytiske, magnetiske, elektroniske og optiske [21]. MOF-materialer har også vist muligheter innen medisin for levering av legemidler i kroppen [20].

Syntese av MOF-materialer skjer ofte gjennom en solvothermal prosess. I en slik prosess tilsettes de ønskede komponentene i en væske. Deretter varmes væsken til over kokepunktet og blir satt under trykk over 1 bar i en autoklav [15]. Produktet som dannes har ofte rester av løsemidlene i strukturen. Hvis vann blir brukt som løsningsmiddel, kalles det hydrotermal syntese.

Et minimumskrav til ligandene som brukes for å lage nettverk av MOF-materialer er at de minst må ha to funksjonelle grupper som kan binde seg til metallionet [11]. Ved å alternere metallion og ligand kan en lage en endimensjonal koordinasjonspolymer (Figur 1.1). Hvis metallionet kan knyttes til flere funksjonelle grupper enn to, kan også 2- eller 3-dimensjonale nettverk dannes. Flerdimensjonale nettverk medfører imidlertid krav til metallionet; størrelsen må være slik at flere ligander har plass til å binde seg rundt samme metallion. Sene innskuddsmetaller og sjeldne jordmetaller dekker dette kravet. De er derimot ofte dyre og har høy atommasse, hvilket fører til tunge materialer. Dette er som regel ikke fordelaktig. I tillegg har sene innskuddsmetaller mindre affinitet for oksygen enn tidlige innskuddsmetaller, noe som kan føre til uønskede produkter.

Innskuddsmetaller har ofte flere mulige oksidasjons- og koordinasjonstall. Dette og ligandenes geometri gir opphav til MOF-ens geometri [11]. Lengden på ligandmolekylet

bidrar til størrelsen på porene. Muligheten for å skreddersy MOF-materialets geometri og struktur er en av grunnene til den store interessen for denne typen hybridmaterialer.

MOF-5 er en kjent tredimensjonal MOF (Figur 1.2 c)). Tereftalsyre brukes som ligand og metallionet er en klynge (cluster) av sink og oksygen [11]. På denne måten kan de mindre innskuddsmetallene benyttes. Disse liker bedre å binde seg til oksygen, i tillegg til at metallionene er tilgjengelige i flere former og til lave priser.

1.1.1.1 Fluorinerte MOF-materialer

Når en benytter fluor i et materiale, fører det ofte med seg flere interessante effekter. Dette utdypes i kapittel 2.2.2.1 . Fluorinerte MOF-er har vist interessante egenskaper som for eksempel antiferromagnetisme [22] og økt luminescens i forhold til ufluorinerte MOF-er [23]. De er lovende materialer for å fjerne oljeforurensning siden de absorberer hydrokarboner godt [24]. Materialene har i tillegg vist seg å ha større absorpsjon av H_2 enn ufluorinerte analoger [25-27]. Muligheten for å bruke materialene til hydrogenlagring har derfor vært et fokusområde i mye av forskningen på fluorinerte MOF-materialer.

Zeric Hulvey har skrevet en doktorgradsavhandling om MOF-syntese med perfluorinerte dikarboksylylater ved Universitetet i California [21]. I avhandlingen presenteres 40 nye MOF-materialer. Hulvey forsøkte først å lage disse materialene ved å kopiere kjente synteser for tilsvarende ufluorinerte ligander. Dette viste seg imidlertid å være vanskelig. Han gikk derfor bort fra denne strategien og forsøkte isteden flere løsemidler, endret pH og utvidet temperaturområdene. Temperaturer over 150 °C førte til utfellinger av metallfluorid i flere av materialene. Det videre arbeidet gikk derfor bort fra tradisjonelle solvetermale/hydrotermale synteseveier og tok med hell i bruk to andre teknikker: bruk av ufluorinerte tilleggsligander og ionotermal syntese. Sistnevnte benytter ioniske væsker, dvs. ioniske forbindelser med smeltepunkt under 100 °C. Disse væskene brukes både som løsemiddel og templat for reaksjonen.

Filmene i denne oppgaven ble laget med fluorinerte dikarboksylsyrer. En oversikt over fluorinerte MOF-materialer med tilsvarende ligander finnes i Vedlegg A-1. Slike materialer er enda ikke laget med aluminium, men metallioner av Ag, Co, Cu, Er, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn og ulike lantanoider har blitt benyttet.

1.1.1.2 Aluminiumsbaserte MOF-materialer

Til for eksempel hydrogenlagring i biler og flere andre bruksområder, er det ønskelig at MOF-materialet har lav vekt. Aluminium er lett og i tillegg trives det i oktaederkoordinasjon. Denne koordinasjonen øker sannsynligheten for å danne stabile, krystallinske forbindelser og utgjør en klar fordel for aluminium i forhold til andre lette metaller som magnesium og kalsium [28]. Oktaederkoordinasjonen gjør det mulig å danne et undernettverk mellom Al-ionene i én eller to dimensjoner. Potensialet for Al-baserte MOF-er er i utgangspunktet stort, men undernettverket av Al-ioner åpner for ytterligere interessante egenskaper.

Al^{3+} er relativt lite i forhold til vanlige MOF-metallioner. Det medfører at det kan være vanskelig å oppnå oktaedrisk koordinasjon rundt ionet. Dette er nok en av hovedårsak til at Al-baserte MOF-er er lite utbredt. I 2003 ble det for første gang rapportert et slikt materiale basert på tereftalsyre, MIL-53 [29]. Senere har flere Al-baserte MOF-er blitt publisert, hovedsakelig basert på ulike aromatiske dikarboksyliksyrer, se Vedlegg A-2 ([28]). MIL-53 absorberer vann ved romtemperatur, men dette kan raskt fjernes ved oppvarming til over 100 °C [29]. Materialet er også kjent for å ”puste” ved at porestørrelsen i materialet endres avhengig av hva slags molekyler som er inni porene [30]. Strukturen til MIL-53 blir beskrevet som $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ -oktaedre som deler hjørner via en tereftalsyre-ligand. Nettverket danner endimensjonale kanaler som fører til ”puste”-effekten. MIL-53 er stabilt opp til 500 °C før de organiske ligandene begynner å kollapse. Den uvanlig høye stabiliteten er trolig en effekt av aluminiumionet [30]. Stabiliteten til Al-baserte MOF-er antas å komme fra det sterke Al-O båndet hvilket gjør materialene attraktive for industrielt bruk [28].

I litteraturen er det kun blitt funnet én Al-basert MOF laget med lineær dikarboksyliksyre; fumarsyre [28]. Denne har blitt produsert med vann som løsningsmiddel. Vannbaserte synteser er en klar fordel for produksjon i stor skala. Materialkostnadene vil synke og det vil i tillegg gjøre HMS-hensyn betraktelig enklere. Artikkelen nevner i tillegg at Al-fumarat er veldig stabilt i vann, og levetiden til materialet vil derfor øke. Dette er en fordel for mange anvendelser deriblant separasjon av gasser og vannrensende filtre.

1.2 Tynne hybridfilmer

Da Kitagawa et al. publiserte sin kjente oversiktsartikkel i 2004 om funksjonelle, porøse koordinasjonspolymerer, ble tynne lag nevnt i avslutningen som en interessant fremtid. Ingen hadde på det tidspunktet klart å fremstille koordinasjonspolymerer som tynne filmer [19]. Siden da har det kommet ut to oversiktsartikler om MOF-tynnfiler; Zacher et al. som tar for seg utviklingen fram til 2008 [31] og Shekhah et al. som fokuserer på utviklingen fram til 2010 og som mer detaljert beskriver mulige bruksområder [20].

1.2.1 Generelle bruksområder for tynne hybridfilmer

I Zachers artikkel skisseres smarte membraner, katalytiske belegg og kjemiske sensorer i tillegg til andre nanoteknologiske innretninger som potensielle bruksområder. Disse egenskapene avhenger av metoder som fører til filmer med definert porøsitet og mulighet for kjemisk funksjonalisering [31]. Videre er p-n-overganger i superledere, magnetiske ventiler, kapasitans, skjermer, brenselceller og katalytiske innretninger andre mulige bruksområder [32].

Shekhah fokuserer imidlertid mest på porøse filmmaterialer siden porene kan fylles med for eksempel fargestoff, magneter eller metaller [20]. En film fylt med luminescerende materiale kan for eksempel brukes til å undersøke filmen for sprekker, riper og tekstur. Dersom fargestoff settes inn i et mønster i filmen, kan det være mulig å oppnå optisk datalagring. Dersom mønsteret lages både vertikalt og horisontalt i filmen, gir det også rom for nye sofistikerte sensorer.

Luminescensen kan også komme av filmen i seg selv ved å bruke passende ligander eller metallioner. Et foreslått materiale til fargeskjermer er film av $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ og dikarboksytsyre som ligand [33]. Filmene hadde høy mekanisk stabilitet, og viste en sterk luminescens som følge av Tb^{3+} til Eu^{3+} energioverføring.

Som sensormaterialer har hybridfilmer stort potensial. Et alternativ er å bruke kvartskrystaller for QCM (omtales i kapittel 2.3.1) belagt med MOF-materiale [20]. Dette kan for eksempel brukes til å undersøke absorpsjon av vanndamp og forskjellige andre gasser. Slike egenskaper kan ofte være utfordrende å måle for MOF-materialer i bulkform. En sensor kan også baseres på AFM (atomkraftmikroskop). Ved å feste en MOF-film på en AFM-bjelke kan mekanisk stress i filmen føre til at bjelken bøyer seg [20]. En slik sensor forventes å være reversibel,

selektiv og ha god respons. Dersom filmen er forholdsvis tykk og har relativt store tykkelsesendringer ved ytre påvirkning, kan fargen til filmen fungere som en sensor i seg selv [20]. Denne metoden er ikke like kvantitativ som mange andre, men den gir et raskt svar som kan avleses med det blotte øyet. En slik metode kan holde kostnadene svært lave.

1.2.2 Hybridfilmer med ALD

I artiklene til Zacher og Shekhah blir trinnvis ”lag-for-lag”-vekst hovedsakelig beskrevet ved hjelp av teknikker som omhandler å dyppe substrater i løsninger [20, 31]. ALD-teknikken nevnes ikke. Mye av ALD-litteraturen innen hybrider fokuserer på såkalte metalcones. Her består den organiske liganden av en organisk alkohol og danner et alkoxid med metallionet. De foreløpig rapporterte materialene benytter hovedsakelig aluminium fra trimetylaluminium (TMA) og sink fra dietylzink (DEZ), men titan har også nylig blitt rapportert [34, 35]. Disse materialene kalles henholdsvis alucones, zincones og titanicones.

I 2011 kom det en artikkel som gjennomgår flere metalcone-systemer og diskuterer det kjemiske mangfoldet som åpnes opp [36]. Der nevner S.M. George et al. også interessante bruksområder som kan oppstå ved bruk av andre metaller. Eksempler på alternative metallioner er zirkonium, hafnium, indium, vanadium og mangan. Alle disse filmene kan enten brukes som de er eller være forløpere for porøse filmer. Porøsiteten kan oppnås ved å dekomponere den organiske delen av materialet ved for eksempel oppvarming.

1.2.2.1 Fordeler med ALD

Forsøk på å lage tynne MOF-filmer direkte fra solvotermale løsninger fører ofte til filmer med morfologi som er uegnet for mange anvendelser [31]. Spinnbelegging er basert på alt-i-ett-løsninger produsert ved hjelp av sol-gel-syntese. Denne metoden gir ofte filmer med ru overflate og høy tetthet av hullfeil [1]. Et problem med mange metoder er at de vil føre til materialer hvor løsemiddelet er integrert i strukturen. Når disse løsemidlene fjernes, vil ofte materialet kollapse. Dette problemet er også en stor utfordring i tradisjonell MOF-syntese. Alt dette bidrar til at disse metodene er ugunstige for flere høyteknologiske bruksområder.

Flere av problemene kan unngås ved å benytte ALD-teknikken. Denne teknikken benytter ikke løsemidler og filmene blir ofte flate og homogene med lav hulltetthet. Bruk av forskjellige metaller og ligander i samme materiale er en god strategi for å syntetisere MOF-

materialer [21]. Dette kan gjøres relativt enkelt i ALD. Filmene kan bestå av enkle, homogene blandingsfilmer, multilag eller kombinasjoner av disse. Kontrollen av materialets oppbygging vil være suveren i forhold til mange andre metoder.

ALD-filmer av blant annet nitrider, fluorider, oksider, innskuddsmetaller og rene elementer har ofte lav vekstrate. Dette har vært et hinder for industrialisering av ALD i stor skala [4]. Hybridmaterialer har vist seg å ha langt høyere vekstrate enn tilsvarende uorganiske materialer [37]. Dette gjør ALD-teknikken konkurransedyktig sammenliknet med andre teknikker i forhold til industrialisering av hybridfilmer. I tillegg er det en fordel at hybridmaterialene ofte kan bygges opp på samme måte som konvensjonelle ALD-filmer av oksider og nitrider av metallene [37]. Trimetylaluminium (TMA) og vann er den tradisjonelle måten å lage aluminiumoksid. For å lage et hybridmateriale er det derfor ønskelig å erstatte vann med et organisk molekyl. Ved rett valg av den funksjonelle gruppen i det organiske molekylet, vil reaksjonsmekanismen i forhold til TMA fortsatt være den samme. Organiske molekyler som kan ha denne muligheten er for eksempel alkoholer, aminer, tioler, og karboksylsyrer. Det som er viktig er at det er minst to funksjonelle grupper på det organiske molekylet. På denne måten kan den organiske gruppen kan lage et nettverk med en gjentakende struktur [37].

1.2.2.2 Ulemper med ALD

ALD er en gassfasemetode med god vekstkontroll. En ulempe er at det kan være vanskelig å finne forløpere som har et passende damptrykk [38]. En annen ulempe er at reaksjoner som fungerer i væskefase ikke nødvendigvis fungerer i gassfase. Dette kommer av at mange organiske reaksjoner er katalysert av syre/basereaksjoner [38]. Denne typen miljø kan være vanskelig å oppnå i gassfase. Polymerene er ofte også porøse, og dette kan føre til at reaktanter kan diffundere inn i filmen, reagere og føre til uønsket filmvekst[38].

1.2.2.3 Dikarboksylsyrer og TMA ved ALD

Filmer laget med alkoholer tar foreløpig størst plass i ALD-litteraturen når det gjelder hybrider. Alkoholer har også blitt undersøkt i forskningsgruppen tidligere, sammen med aminer og karboksylsyrer [37]. Karboksylsyrene viste seg å være mer stabile mot fuktighet i luften. De er ideelle å bruke i ALD siden de er relativt enkle å jobbe med, har høyt damptrykk og er tilstrekkelig termisk stabile. Disse syrene, aromatiske, mettede og umettede lineære, ble

derfor undersøkt i doktorgradsavhandlingen til Karina B. Klepper [1]. I tillegg har fuktning, optiske og elektriske egenskaper til filmene blitt undersøkt ytterligere i masteroppgaven til Thomas Levy [14].

De fleste av de undersøkte systemene hadde ALD-vindu som var temperaturavhengige (ALD-vindu omtales i kapittel 2.1.1.3). Vekstraten hadde enten perioder med konstant vekstrate eller var synkende med økende temperatur. Et interessant fenomen var tydelig for systemet med TMA og glutarsyre. QCM for dette systemet viste at lange pulsetider av TMA førte til etsing av allerede avsatt film. Denne effekten kan tilskrives dannelsen av flyktige forbindelser dersom karbonkjeden i glutarsyren bøyer seg og binder seg til samme Al-atom [3].

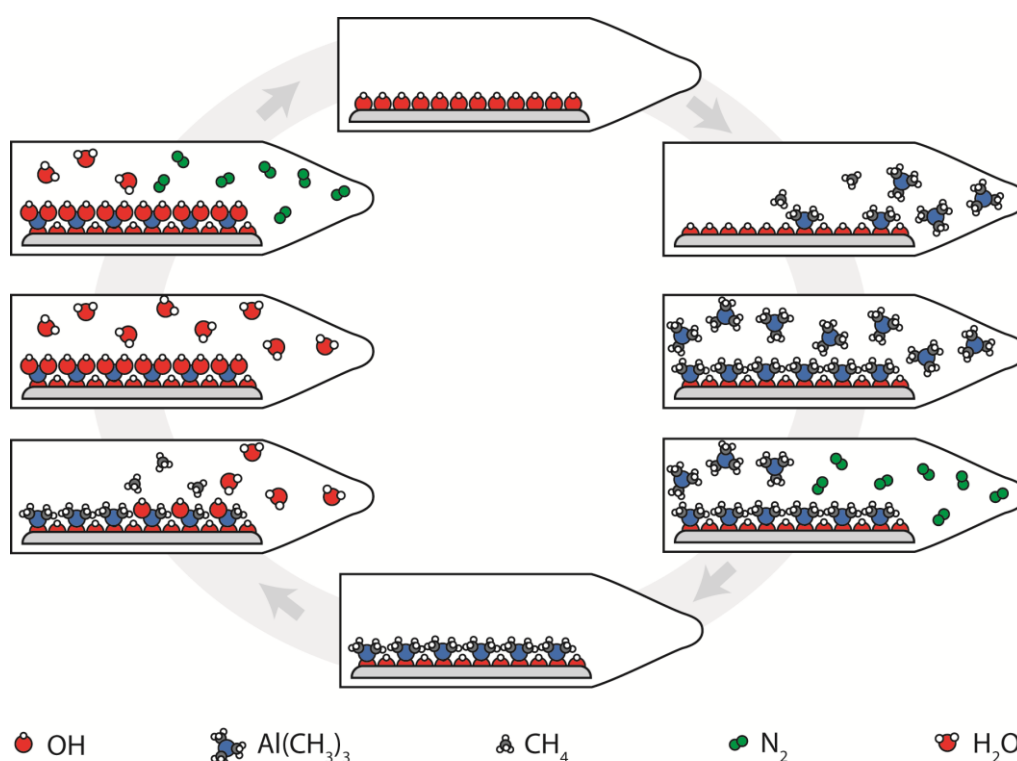
Filmene med dikarboksylsyrer viste ikke krystallinitet i XRD, med unntak av L-glutamisk syre og TMA-systemet. Syren er basert på glutarsyre, men med en aminogruppe på karbon nummer to. Her viste diffraksjonsmønsteret en topp som tilsvarer en d-verdi på 19,9 Å. Dette er svært nærme vekstraten til systemet på 2 nm/syklus. Lengden på liganden og Al er til sammen ca 1 nm. Vekstraten og d-verdien kan forklares ved at liganden dimeriserer [1].

Bortsett fra arbeidet til Klepper og Levy, er det ikke tidligere rapportert arbeid gjort med aluminium og dikarboksylsyrer med noen tynnfilm-metoder. Unntaket er en ny artikkel hvor krystallinsk film oppnås ved å forbehandle et Al-substrat og avsette allerede ferdige krystaller av MIL-53(Al) [39].

Kapittel 2: Teori og metoder

2.1 Atomlagsavsetting

I ALD blir reaktanter i gassfase, kalt forløpere, ført inn i et reaksjonskammer hvor de reagerer med et substrat. Forløperne sendes inn vekselvis. Hver puls separeres av en renseperiode der nitrogengass fjerner ureagert og fysisk adsorbert forløper fra den foregående pulsen. Figur 2.1 viser en prinsippskisse av én ALD-syklus.



Figur 2.1 Prinsippskisse av ALD-prosessen. Forløperen TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) pulses inn i reaksjonskammeret, reagerer med overflaten og blir etterfulgt av en renseperiode med N_2 -gass. Deretter blir sekvensen gjentatt med H_2O som forløper. Hele syklusen repeteres så for å bygge opp filmen monolag for monolag. Basert på [5].

Under pulsingen av forløperen, skjer det en kjemisk reaksjon mellom forløperen og de funksjonelle gruppene på overflaten til substratet. Denne reaksjonen foregår inntil det ikke er flere aktive grupper tilgjengelig på overflaten. Overflaten er da mettet. Videre pulsing av forløper fører kun til fysisk adsorpsjon. Denne blir fjernet i påfølgende renseperiode. God rensing er veldig viktig for å sikre at kun kjemisk bundet forløper inngår i videre reaksjon og dermed oppnå selvbegrensende vekst. Dersom rensingen er god, vil det ideelt sett kun være

ett monolag kjemisk adsorbert forløper etterlatt på overflaten. Filmen bygges opp monolag for monolag ved å repetere hele syklusen. Et overskudd av forløperne pulses inn for å dekke substratet fullstendig. Dette gjør at filmen blir uniform.

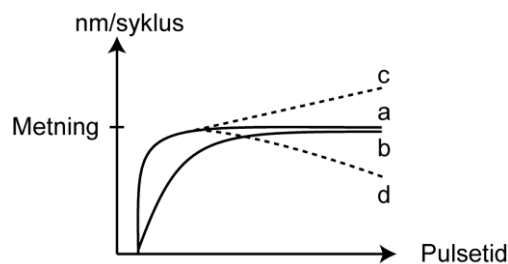
2.1.1 Parametere som påvirker vekstraten

Vekstraten er et mål på hvor mye film som avsettes per syklus [4]. Variasjoner i vekstraten kan fortelle om forløpernes reaktivitet og gi informasjon om hvilke betingelser som fører til optimale vekstforhold. Pulse- og rensetid og temperatur er parametere som påvirker vekstraten. Disse diskuteres i de følgende seksjoner.

2.1.1.1 Pulsetid

Hvis pulsetiden er tilstrekkelig, vil hele overflaten til substratet bli mettet. Dersom pulsetiden er for kort, vil ikke mengden forløper som pulses inn være nok til å dekke hele overflaten. Dette kan sees som gradienter, dvs. tykkelsesforskjeller, i filmen. Slike filmer vil være tykkest der forløperen først møter substratet og gradvis bli tynnere lengre utover. Når pulsetiden økes, vil overflaten etter en tid bli mettet. I et plott av vekstrate som funksjon av pulsetid (Figur 2.4), vil metningspunktet være der hvor ytterligere pulsing ikke medfører videre vekst av filmen. Metningen kan skje raskt eller sakte og dette vil gjenspeile seg i om plottet vil henholdsvis følge funksjon (a) eller (b) i Figur 2.2.

Dersom vekstraten ikke når et metningspunkt, og fortsetter å øke, kan dette være en indikasjon på dekomponering av forløperen som følge av for høy temperatur, Figur 2.2(c) En nedgang i vekstraten kan i noen tilfeller observeres hvis pulsetiden blir for lang, Figur 2.2(d). Dette er tegn på en etsereaksjon der forløperen forlater overflaten igjen etter reaksjon med de funksjonelle gruppene [4].



Figur 2.2 Forskjellige vekstrater som funksjon av pulsetid i ALD prosesser: (a) rask og (b) sakte kjemisorpsjon, (c) kjemisorpsjon etterfulgt av dekomponering av forløperen og (d) kjemisorpsjon etterfulgt av etsereaksjoner [4].

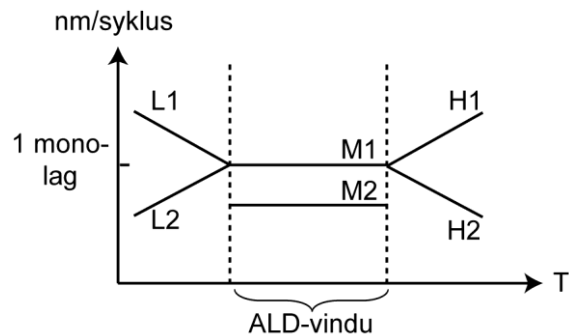
2.1.1.2 Rensetid

Det viktig at rensegassen renser ut all overflødig forløper slik at vekstraten når et konstant nivå. Dersom rensetiden er for kort, vil forløperne kunne reagere direkte med hverandre i gassfase. Store gradienter og økende vekstrate er ofte tegn på slike gassfasereaksjoner. Dette indikerer at veksten ikke er selvbegrensende.

Så lenge forløper i overskudd renses vekk, skal ideelt sett ikke lengden på rensetiden være av betydning for vekstraten. Allikevel, dersom vekstraten synker med økende rensetid kan det tyde på at rensetiden er for lang. Dette kan skje ved at de kjemisk bundne forløpermolekylene desorberer, eller at molekylene på overflaten har fått tid til å reagere med hverandre. Vanligvis vil ikke dette skje dersom temperaturen i reaktoren er passe, eller om forløperen fester seg til substratet ved hjelp av substitusjonsreaksjoner [4].

2.1.1.3 Temperatur

Vekstraten i en ALD-prosess endres ofte med avsettingstemperaturen, T_r . Temperaturen kan påvirke de reaktive setene på overflaten og reaksjonsmekanismene i prosessen[7]. Dersom en ser på vekstraten som funksjon av temperatur, kan denne temperaturavhengigheten bli belyst ytterligere (Figur 2.3).



Figur 2.3: Skjematisk illustrasjon av vekstrate som funksjon av avsettingstemperatur T_r for en ALD-prosess. Bokstavene angir de forskjellige vekstbetingelsene. Basert på [40].

Det er i hovedtrekk tre temperaturområder for veksten i en ALD-prosess; lav, middels og høy temperatur [40]. Dersom veksten ved lav temperatur er avtagende når temperaturen øker (L1), kan det indikere kondensasjon av forløperen som følge av at T_r er for lav. Dersom veksten øker med økende temperatur (L2), kan det bety at ALD-prosessen begrenses av aktiveringsenergien som kreves for at reaktantene skal reagere med overflaten.

Ved middels temperatur kan veksten være ett monolag per syklus (M1). Overflaten mettes da fullstendig og sterisk hindring er ikke av vesentlig betydning. Dersom veksten er mindre enn ett monolag (M2), kan det derimot bety at sterisk hindring forhindrer fullstendig reaksjon med alle reaktive seter på overflaten i løpet av en syklus.

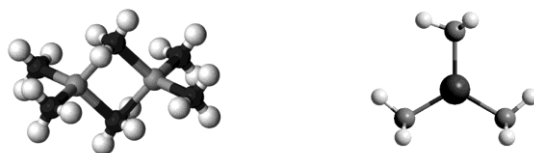
Ved høy temperatur vil økende vekst med økende temperatur (H1) være tegn på dekomponering av forløperen. Veksten vil da være ukontrollert. Dersom veksten avtar i dette området (H2), kan det bety at ligander på overflaten dekomponerer eller at deler av monolaget desorberer.

2.2 Forløperne

Forløperne som benyttes til ALD bør oppfylle visse krav [4]. Blant annet må damptrykket ved forløpertemperaturen være tilstrekkelig, og for å sikre ideell ALD-vekst bør forløperne heller ikke dekomponere eller etse avsatt film. Dette kapittelet vil beskrive generelle egenskaper til forløperne som benyttes i oppgaven. Hovedvekten vil være på dikarboksylsyrene og effekter av fluorinering. Til slutt blir to metoder for å undersøke forløperegenskaper presentert.

2.2.1 Trimetylaluminium (TMA)

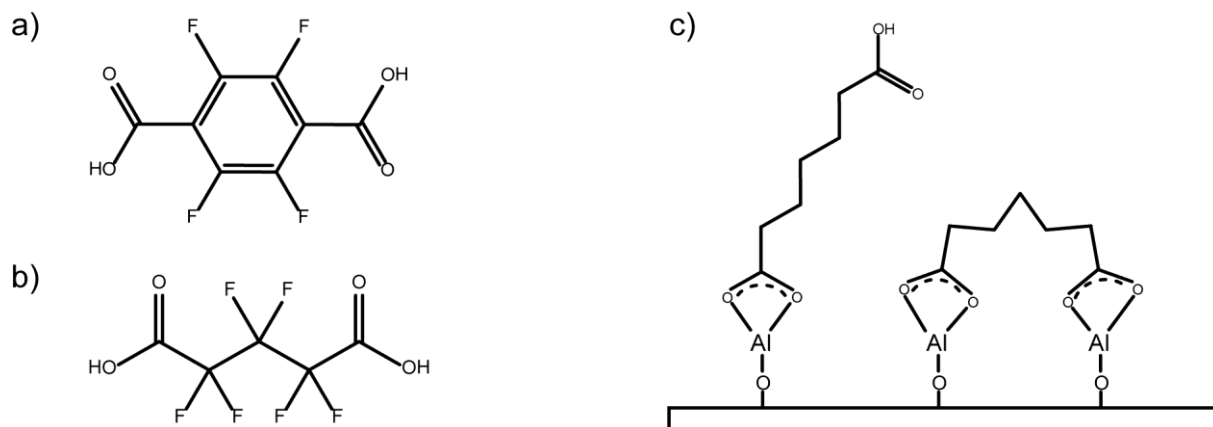
Trimetylaluminium (TMA) er en vanlig forløper for å lage Al_2O_3 med CVD og ALD. Forløperen er flytende ved romtemperatur og har et damptrykk rundt 11 torr ved 20 °C. Den eksisterer som en dimer opp til ca 200 °C [41]. Ved høyere temperaturer går den over til en monomer (Figur 2.4). TMA er et pyroforisk materiale som selvantenner i kontakt med luft. Bruk av TMA forutsetter derfor gode HMS-rutiner og tilgang på hanskeboks med inert atmosfære.



Figur 2.4: Dimer og monomer av TMA.

2.2.2 Fluorinerte dikarboksylyser

I oppgaven er F-tereftalsyre og F-glutarsyre benyttet som organiske ligander (Figur 2.5 a og b). Selv om forløpere kan velges ganske fritt, er det en fordel om forløperen har en stiv struktur. Lineære alkaner kan lettere bøyes slik at begge de funksjonelle gruppene eventuelt kan reagere overflaten og dermed forhindre fortsatt vekst (Figur 2.5 c) [37]. Ved å velge forløpere med strukturer basert på aromatiske ringer, vil denne sjansen bli betydelig mindre.



Figur 2.5:

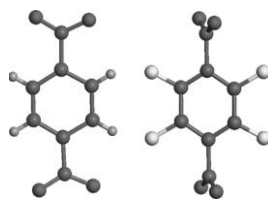
a) Fluorinert glutarsyre

b) Fluorinert tereftalsyre

c) Lineær dikarboksylyser som reagerer med overflaten i begge ender[1].

2.2.2.1 Innkorporering av fluor i en forbindelse

Fluor er det mest elektronegative elementet som finnes. Båndlengden til en C-F-binding er ikke like kort som hos C-H, men bindingsenergien er til gjengjeld mye sterkere. I tillegg er karbonet i C-F delvis polarisert i motsetning til karbonet i C-H. Dette fører til at organofluorinerte forbindelser ofte viser unike biologiske og fysiske egenskaper [42]. Størrelsesmessig er fluor mer likt oksygen enn hydrogen. Størrelsen og frastøting av fluorets frie elektronpar gjør at et fullt substituert hydrokarbon, et perfluoromolekyl, vil ha en stivere struktur enn tilsvarende ikke-fluorinerte molekyler. Det kan også føre til strukturelle endringer i molekylet som vist for tereftalsyre i Figur 2.6. Den relativt vesle størrelsen i kombinasjon med en stiv struktur gir materialene lav brytningsindeks – en effekt som blir brukt i optiske fibre.



Figur 2.6: Vanlig tereftalsyre (venstre) og fluorinert tereftalsyre (høyre). Den fluorinerte tereftalsyren har en vridd karboksylsyregruppe på grunn av de store F-atomene på benzenringen. Hentet fra [43].

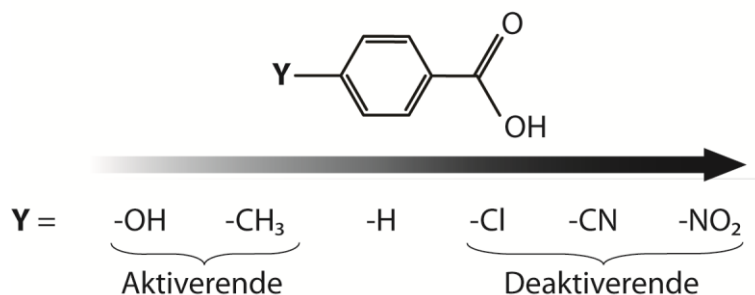
Perfluorinerte forbindelser er veldig stabile og generelt upolare [42]. Dipolmomentet i C-F-bindingen vil utkanselleres pga. symmetri i molekylet. Dette gjør at overflatespenningen er lavere enn for tilsvarende hydrokarboner. Denne effekten utnyttes i vannavstøtende belegg som for eksempel Teflon. Dersom kun deler av molekylet er substituert, blir ikke alle dipolmoment utkansellert. Molekylet blir da polart. Væsker av de polare forbindelsene har ofte høy viskositet. De polare egenskapene og den høye viskositeten utnyttes for eksempel i flytende krystall-teknologi som LCD-skjermer.

I mange forbindelser kan F-grupper være en hydrogenakseptor og danne hydrogenbindinger slik som OH-grupper [42]. I OH-grupper er oksygenet imidlertid både en hydrogenakseptor og en hydrogendonor. Hydrogenbindingen mellom F og H har blitt beregnet til å være 2-3 kcal/mol svakere enn hydrogenbindingen mellom O og H.

2.2.2.2 Karboksylsyrer og fluorinering

Karboksylsyrer har høyere kokepunkt enn tilsvarende alkoholer på grunn av hydrogenbindinger mellom syregruppene. De er også mer sure enn alkoholer selv om begge inneholder -OH grupper. Årsaken til dette er at alkoholer danner alkoksidioner ($R-O^-$) ved deprotonering [44]. Den negative ladningen er i dette tilfellet lokalisert på oksygenet. Karboksylsyrer danner derimot karboksylationer ($R-COO^-$). Her blir negative ladninger delokalisert over to oksygenatomer som danner en stabiliserende resonansstruktur. Resonansstrukturen gjør karboksylationet er mer stabilt enn alkoksidionet. Dette medfører at karboksylsyrer lettere deprotoneres enn tilsvarende alkoholer og dermed er surere. Substituenten (Y) på aromatiske ringer påvirker reaktiviteten dramatisk, se Figur 2.7. Elektron-donerende substituenten som -OH eller -CH₃ gjør at aromaten aktiveres. Det betyr at benzenringen får flere elektroner, og da vil aromaten reagere lettere med et elektronfattig atom eller molekyl. Aktiveringen medfører også at karboksylationet destabiliseres, og karboksylsyren blir mindre sur. Elektron-donerende substituenten som -F eller -CN

deaktiverer aromaten. Det betyr at benzenringen tappes for elektroner, og karboksylasjonen vil stabiliseres. Derfor er karboksylsyrer med slike substituenten mer sure enn usubstituerte syrer.



Figur 2.7: Substituenteffekt i forhold til surhet av para-substituert benzosyre, basert på [44].

Dersom en forbindelse har *to* karboksylsyregrupper (COOH-R-COOH) kalles forbindelsen for en dikarboksylsyre. Den kjemiske oppførselen og reaktiviteten er generelt lik som monokarboksylsyrene. Dikarboksylsyrer med opptil fem karboner regnes som vannløselige [45]. Når karboksylsyrene reagerer med baser, danner de karboksylatsalter [44]. Ofte blir det engelske navnet brukt som utgangspunkt for anionnavnet [46]. Ravsyre danner for eksempel suksinat ved reaksjon med en base. En oversikt over ulike dikarboksylsyrer og deres trivialnavn finnes i Vedlegg B-1.

2.2.3 Termisk dekomponering i ampulle

Dekomponeringstemperaturen til en forløper, T_D , er viktig for anslå øvre grense for temperaturområdet den enkelte forløper kan benyttes ved. Denne temperaturen kan finnes ved å benytte en ovn med en veldefinert temperaturgradient [47]. En forsegletp ampulle med en liten mengde forløper føres inn i ovnen. Forløperen blir plassert i temperaturområdet hvor den antas å sublimere. Gassen vil diffundere innover i ovnen og T_D bestemmes der det er avsetninger på glasset som følge av dekomponering.

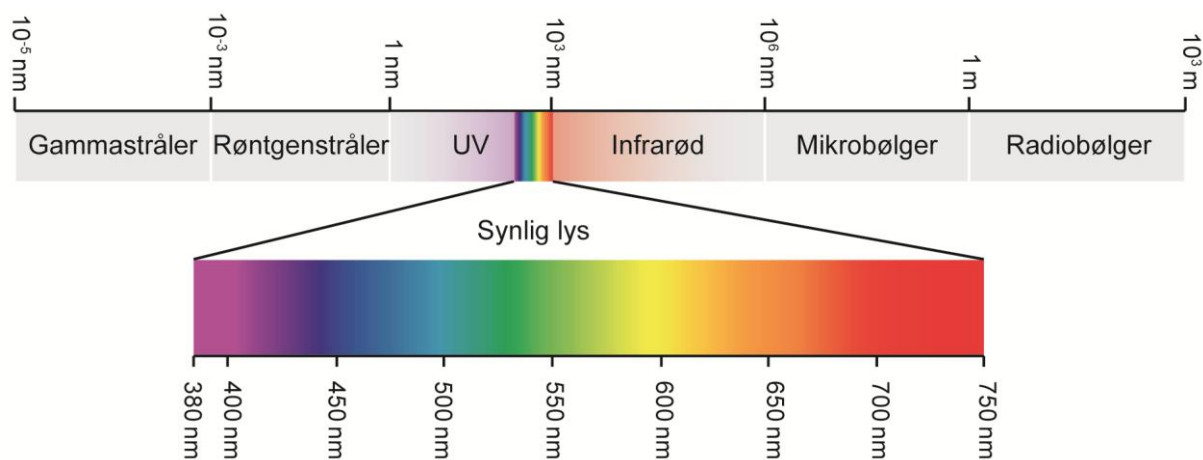
2.2.4 Termogravimetrisk analyse (TGA)

Termogravimetrisk analyse (TGA) er et godt hjelpemiddel for å undersøke forløpernes sublimeringsegenskaper. Prøven varmes opp i en kontrollert atmosfære mens prøvens masse blir registrert som en funksjon av temperatur eller tid [48]. Teknikken kan gi informasjon om nedre grense for temperaturområdet forløperen kan benyttes i, og om den sublimerer eller

dekomponerer stegvis. Instrumentet kan også registrere fordampning, desorpsjon, dekomponering eller oksidasjon.

2.3 Karakterisering av filmene

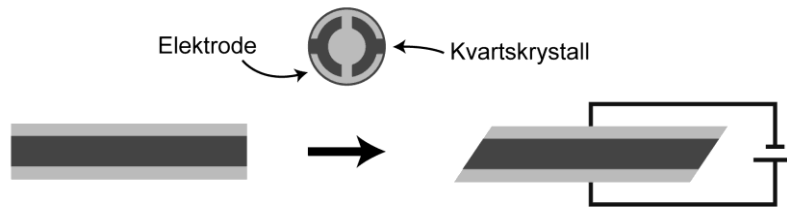
De fleste av karakteriseringsmetodene som blir presentert vil basere seg på elektromagnetisk stråling. Vekselvirkningen strålingen vil ha med materialet vil være ulik, avhengig av hva slags bølgelengde strålingen har (Figur 2.8), og om strålingen sees på som bølger eller partikler. Først ut i kapittelet er imidlertid kvartskrystall mikrobalanse (QCM).



Figur 2.8: Det elektromagnetiske spektrum, basert på [49].

2.3.1 In-situ QCM

Kvarts er et piezoelektrisk materiale. Slike materialer har elektriske ladninger i krystallen som normalt nøytraliserer hverandre. Dersom krystallen blir utsatt for trykk, vil ikke ladningene nøytraliseres og det dannes en spenningsforskjell. Den omvendte effekten kan også utnyttes ved å påføre et spenningsfelt på en piezoelektrisk krystall. Dette medfører at krystallens fasong endres. I resonatorer blir dette prinsippet utnyttet. Kvartskrystallen kuttes da i en spesiell retning, avhengig av hvilken piezoelektrisitet som ønskes, og dekkes med elektriske kontakter (se Figur 2.9). En oscillator kan dermed få krystallen til å svinge med en egenfrekvens f .



Figur 2.9: Kvartskrystall med elektroder; øverst: sett ovenfra, nederst: sett fra siden, uten og under påført spenning. Spenningen fører til en skjærdeformasjon i krystallen.

2.3.1.1 Sauerbreys likning

I ALD kan denne effekten bli utnyttet som vekt. Når masse blir avsatt på en svingende kvartskrystall, vil svingefrekvensen til resonatoren endres etter hvert som massen avsettes på krystallen. Denne vekten er så fininnstilt at en kan se utslaget når forløperne reagerer med ledige seter og metter krystallens overflate mens det skjer, altså in-situ. Teknikken kalles QCM (quartz crystal microbalance), og sammenhengen mellom endringen av krystallens svingefrekvens Δf og endringen i filmens masse Δm ble først uttrykt av Sauerbrey i 1959 [50, 51];

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu \rho}} = -C \Delta m \quad \text{Likning 2.1}$$

Frekvensendringen er proporsjonal med masseendringen. Krystallens overflateareal, A , skjærmodulusen til krystallen, μ , tettheten til kvarts, ρ , og den fundamentale svingefrekvensen til ubelagt kvartskrystall, f_0 , antas å være konstant. Disse slås derfor sammen til en krystallavhengig konstant C (sensitivitetsfaktoren). Sauerbreys ligning gjelder kun for avsetning av uniforme, tynne filmer i vakuum [52].

Den minste massen som kan registreres er typisk et par ng/cm^2 . Deteksjonsgrensen er begrenset av sensitiviteten og oppløsningen til utstyret [53]. I tillegg blir frekvensendringen påvirket av gassviskositet, trykk og spenninger i filmen [50]. Metoden er også svært ømfintlig når det gjelder temperaturvariasjoner hvor høyere temperaturer vil føre til økende svingefrekvens. Temperatursensitiviteten gjør at en bør være oppmerksom på at svært endoterme eller eksoterme reaksjoner kan føre til feil. Avsetning av ledende filmer kan også være en utfordring, elektrodene på krystallen kortsluttes dersom den ledende filmen vokser på sidene [54]. Maksimal temperatur for denne teknikken er i teorien 573°C . Ved høyere temperaturer forsvinner de piezoelektriske egenskapene til kvartskrystallen irreversibelt. På

grunn av spenninger i krystallen vil den maksimale temperaturen senkes signifikant. Derfor er den praktiske øvre grensen for krystalltemperaturen omtrent 300 °C [53].

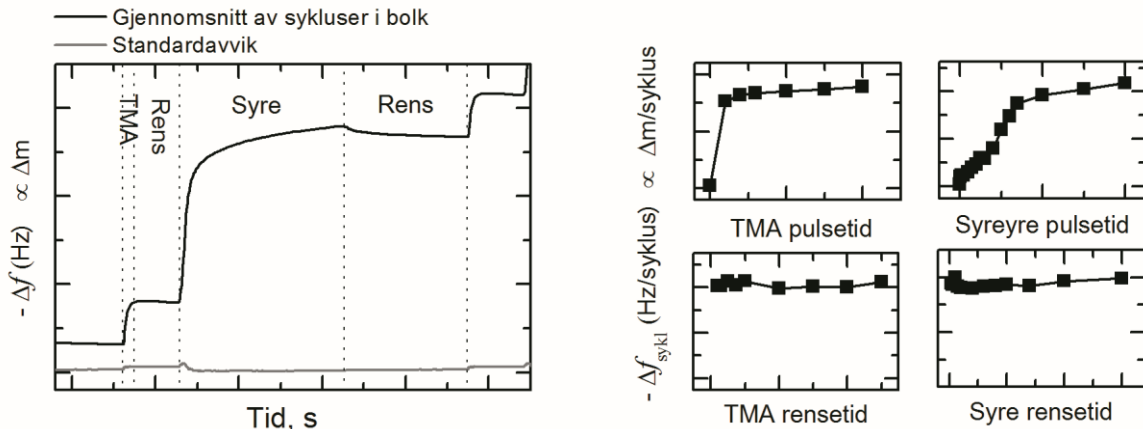
Hybridfilmer har ofte vesentlige masseendringer per syklus sammenliknet med oksidmaterialer. In-situ QCM er derfor en velegnet teknikk for disse materialene. I tillegg kan det være en fordel å bruke in-situ teknikker i forbindelse med disse materialene siden de potensielt er luftsensitive [1].

2.3.1.2 Å presentere QCM-resultater

Et QCM-eksperiment kan sees på som flere vanlige ALD-filmavsettinger som gjennomføres rett etter hverandre. Et sett med filmavsetting kalles for en bolk. Antallet sykluser i bolken avhenger av hva slags informasjon bolken skal gi. Dersom lineariteten til materialet skal undersøkes, bør bolken for eksempel bestå av over hundre sykluser. En standardbolk for å sjekke pulse-/renseparametere er typisk 20 sykluser.

Under pulsing vil frekvensen endres når forløperen binder seg til kvartskrystallen. Når overflaten er mettet, vil ikke frekvensen endres videre og kurven vil flate ut. Under renseperiodene vil frekvensen enten holdes konstant eller synke litt. Rensingen fjerner overskudd av forløper i reaksjonskammeret og molekyler som er fysisk adsorbert på overflaten. I prinsippet kan alt leses ut fra rådataene, men nøyaktigheten vil bli mye bedre ved bearbeiding. Dette kan blant annet gjøres ved å lage to typer plott:

- Gjennomsnittsplott (Figur 2.10 venstre): Lages ved å ta gjennomsnittet av et gitt antall sykluser i en bolk. En variant er langplott, hvor den utvalgte bolken har alle parameterne lange for å undersøke metning.
- Multiplott (Figur 2.10 høyre): Hvert punkt i multiplottet representerer frekvensendring per syklus f_{sykl} (Hz/syklus). Dette fås ved å multiplisere stigningstallet a (Hz/s) med sekunder per syklus for bolken, t_{sykl} (s/syklus). Plottet er bygget opp av bolker hvor én parameter endres om gangen. Fremgangsmåten har tradisjonelt blitt gjort ved å avsette en film per punkt. QCM-metoden er derfor svært tidsbesparende.



Figur 2.10: Eksempel på gjennomsnittsplott hvor standardavvik også inkluderes (venstre) og multiplott (høyre).

2.3.1.3 Temperaturkorrigering av kvartskrystallen

Dersom QCM kun benyttes til å se på metning og reaksjonsmekanismer, kan frekvensendringene benyttes direkte uavhengig av temperatur. Siden Sauerbreys ligning baserer seg på en sensitivitetsfaktor C , en fundamental egenskap til QCM-krystallen, trenger ikke krystallene i teorien å kalibreres. Produsenten vil oppgi sensitivitetsfaktoren C og temperaturområde for krystallen. Det kan imidlertid hende at krystallene skal brukes utenfor egnet temperaturområde. Dette går fint hvis det kun er formen på frekvensutslaget som er interessant. Dersom en ønsker å beregne masseendringen, kan ikke Sauerbreys ligning benyttes uten videre og det er nødvendig å kompensere for temperatur. Tidligere har det blitt beskrevet to forskjellige måter å gjøre dette på [50]. Den ene måten benytter to krystaller: det avsettes film på den ene og den andre fungerer som referanse. Metode nummer to modellerer endringen i temperatur som en matematisk funksjon. Denne kan deretter brukes for å beregne en bakgrunn.

En tredje måte å kompensere for temperatur er å legge en sekvens av en referansefilm med kjent vekstrate og tetthet inn i QCM-eksperimentet på taktiske steder. Dersom vekstraten, V_r , og tettheten, ρ , til referansefilmen multipliseres med arealet, A , av kvartskrystallen, kan masse per syklus, m_{sykl} , beregnes:

$$V_r \cdot \rho \cdot A = m_{sykl} \quad \text{Ligning 2.1}$$

$$\frac{m}{syklus} \cdot \frac{g}{m^3} \cdot m^2 = \frac{g}{syklus} \quad \text{Enheter}$$

Dersom m_{sykl} deles på t_{sykl} , gir dette masse per sekund, m_t (Ligning 2.2);

$$\frac{m_{sykl}}{t_{sykl}} = m_t \quad \text{Ligning 2.2}$$

$$\frac{\frac{g}{syklus}}{\frac{s}{syklus}} = \frac{g}{s} \quad \text{Enheter}$$

Dersom stigningstallet, a , til referansebolken er kjent, kan masse per frekvensendring, m_f (g/Hz) finnes (Ligning 2.3);

$$\frac{m_t}{a} = m_f \quad \text{Ligning 2.3}$$

$$\frac{\frac{g}{s}}{\frac{Hz}{s}} = \frac{g}{Hz} \quad \text{Enheter}$$

m_f vil derfor være en kalibreringsfaktor. Når kalibreringsfaktoren, m_f , er funnet fra referansefilmen, kan den multipliseres med frekvensendringen i rådataene. Rådata og langplott kan dermed vise masseendring, $-\Delta m$, istedenfor $-\Delta Hz$.

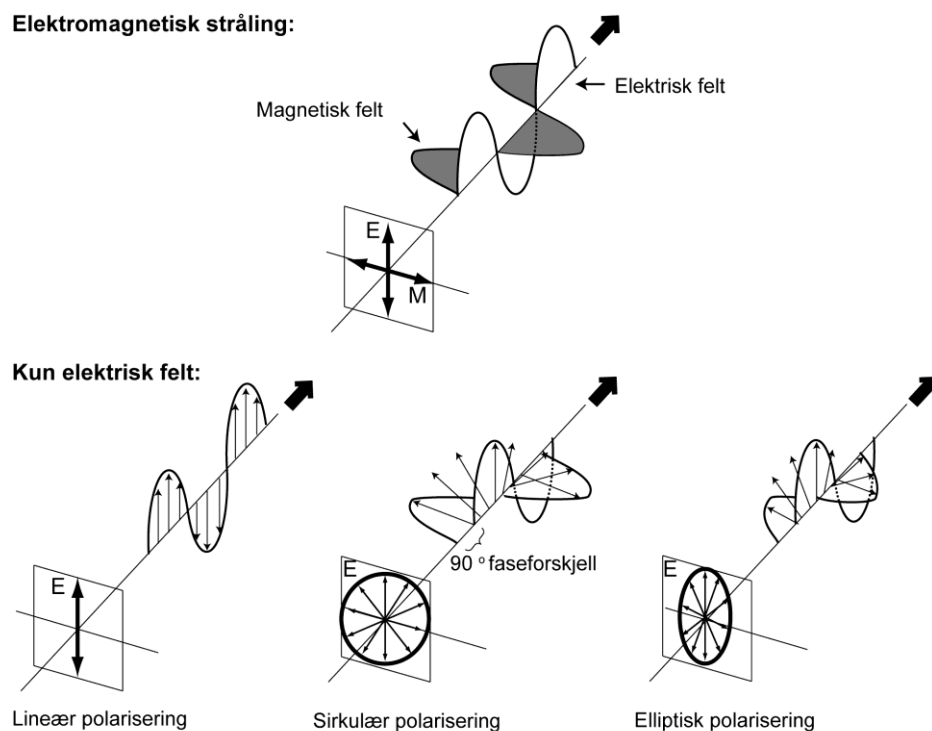
Kalibreringsfaktoren kan også brukes på en annen måte. Dersom stigningstallet, a , til en vanlig bolke er kjent, kan m_t for denne bolken finnes ved Ligning 2.3. Denne kan brukes videre til å beregne m_{sykl} til den vanlige filmen ved Ligning 2.2. Hvis tettheten til hybridmaterialet er kjent, kan Ligning 2.1 deretter gi vekstraten, V_r , til materialet. Denne verdien bør sammenlignes med vekstraten til vanlige filmavsetninger for å se om kalibreringen er fornuftig.

2.3.2 Spektroskopisk ellipsometri

Spektroskopisk ellipsometri er en ikke-ødeleggende optisk teknikk hvor prøven som skal karakteriseres belyses med en lysstråle som er lineært polarisert [55]. Når lyset treffer prøven, blir det reflektert og endrer sin polarisering. Denne polarisasjonsendringen blir målt og analysert, og er avhengig av blant annet prøvens tykkelse og materialets egenskaper. Ellipsometri brukes derfor mye i industrien for å undersøke tynne lag av dielektriske materialer, halvledere og i en viss grad ledere [56].

2.3.2.1 Polarisering

Som navnet ”elektromagnetisk stråling” hentyder, består denne strålingen av både et elektrisk og magnetisk felt, og disse står rettvisklet på hverandre og bølgens forplantningsretning, se Figur 2.11. For å beskrive teorien bak ellipsometri er det derimot tilstrekkelig å betrakte kun det elektriske feltets bevegelse i rommet [56].



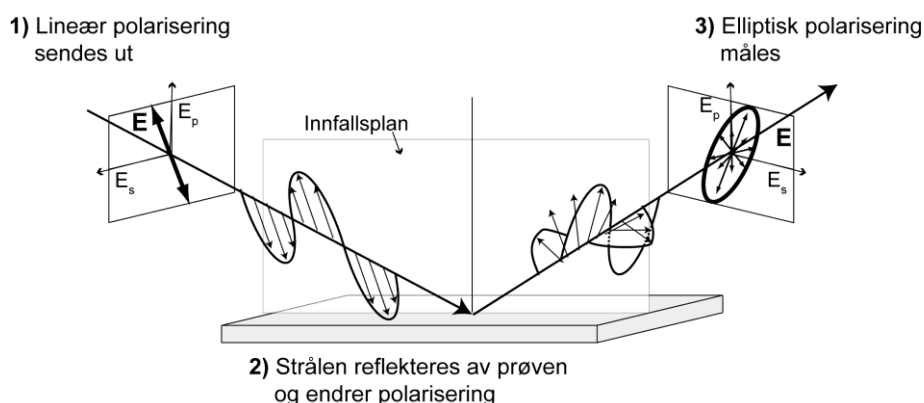
Figur 2.11: Elektromagnetisk stråling (øverst) og ulike former for polarisering (nederst). Basert på [57].

Lysbølger fra vanlige kilder er ofte upolariserte. Dersom den upolariserte lysstrålen sendes gjennom et polarisasjonsfilter blir lysstrålen polarisert. Hvis to lysbølger har lik bølgelengde og samme polarisasjonsretning, og disse lysbølgene er *i fase*, blir produktet også lineært

polarisert. Ved å innføre en faseforskjell mellom de to lineærpolariserte bølgene, blir bølgeproduktet elliptisk polarisert. Produktvektoren vil ikke lenger gå opp og ned, sett ned langs bølgens forplantningsretning, som i lineærpolarisert lys. Vektoren følger heller en ellipsebane, noe som gir navnet *elliptisk polarisert* lys [56]. Et spesialtilfelle skjer når faseforskjellen er 90° , produktet blir da *sirkulært polarisert*.

2.3.2.2 Prinsippet bak ellipsometri

Ellipsometri baserer seg på refleksjon av lys fra overflaten til en prøve. Den innkommende og utgående strålen, og retningen normalt på prøvens overflate utgjør et innfallsplan. En kan definere amplituden til den elektriske bølgen som beveger seg *i* innfallsplanet som E_p , se Figur 2.12. Amplituden til den elektriske bølgen som beveger seg *normalt* på innfallsplanet betegnes som E_s . I ellipsometri er det interessant å undersøke hvordan disse p- og s-komponentene endrer seg i forhold til hverandre når den innkommende strålen blir reflektert. Essensen ved ellipsometri er at en kjent polarisering reflekteres av en prøve og utgående polarisering blir målt.



Figur 2.12: Prinsipp for ellipsometri, lineært polarisert lys sendes inn på prøven og elliptisk polarisert lys reflekteres og måles. E_s peker ”ut” av arket. Basert på [55].

Endringen i polarisering blir vanligvis karakterisert av forskjellen i fase mellom p-bølgen og s-bølgen før refleksjon (δ_1) og etter refleksjon (δ_2). Parameteren Δ defineres slik;

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \quad \text{Ligning 2.4}$$

I tillegg til å endre fase, får p-bølgen og s-bølgen ved refleksjon også redusert sin amplitude. Denne reduksjonen vil ikke nødvendigvis være lik. R^p og R^s er forholdet mellom amplitude på

innkommende og utgående stråle, til henholdsvis E_p og E_s . Ut ifra deres størrelse kan ψ defineres som;

$$\tan \psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \quad \text{Ligning 2.5}$$

Hvordan lys vekselvirker med en overflate beskrives av Snells lov og Fresnels ligninger [56]. Dette vil ikke gjennomgå her, da det ikke er nødvendig for å forstå resultatene, og referansen går gjennom det grundig.

2.3.2.3 Dataanalyse

Ved ellipsometri er det kun ψ og Δ som måles. Andre interessante egenskaper ved prøven, som brytningsindeks og tykkelse, må beregnes ut ifra en modellbasert analyse. Den optiske modellen representerer strukturen til prøven, og blir brukt til å generere teoretiske ellipsometridata. Tilpasningsparametre for modellen blir deretter automatisk justert slik at modelldata stemmer godt overens med faktiske ellipsometridata fra prøven. Etter dette blir resultatene evaluert. Dersom overensstemmelsen ikke er god nok, må den optiske modellen og/eller tilpasningsparameterne justeres og prøves på nytt.

Overensstemmelsen mellom modell og faktiske data kan måles ut ifra MSE-feilen. MSE står for gjennomsnittlig kvadratfeil (mean square error), og er en matematisk formel. Formelen tar summen av feil i hvert målepunkt og deler på antall målepunkter minus antall tilpasningsparametere – for så å ta roten av alt. Kort fortalt summerer MSE forskjellen mellom målte data og modelldata. Lavere MSE-feil betyr at overensstemmelsen mellom modell og prøve er god. Da bør MSE typisk ligge mellom 1 og 3 dersom filmen er flat og homogen. Dersom filmen er tykkere, mer ru, absorberende, har flere lag osv., kan denne være høyere.

Selv om MSE er god, betyr ikke det nødvendigvis at tilpasningen er god. Brytningsindeksen bør gi en fysisk mening, og tykkelsen være unik. Siden flere modeller kan gi en god tilpasning, bør den enkleste modellen alltid benyttes dersom mulig. I tillegg må vilkårene for modellen ha rot i virkeligheten.

2.3.2.4 Cauchy-modellen

I dette arbeidet har den enkle Cauchy-funksjonen blitt benyttet for å modellere data. Den virker ofte best når prøvematerialet viser liten eller ingen optisk absorpsjon i bølgelengdeområdet som modelleres [56]. Funksjonen beskriver avhengigheten til brytningsindeksen, n , som funksjon av bølgelengden, λ .

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 2.6}$$

A, B og C kalles Cauchy-parametere. I noen tilfeller vil ikke Cauchy-funksjonen stemme godt overens med data i UV-området. Årsaken til det er at mange materialer absorberer kortbølget lys. Derfor blir ofte en absorpsjonshale brukt i kombinasjon med Cauchy-funksjonen. Denne er som regel en enkel eksponentialfunksjon;

$$k(\lambda) = Ue^{X(E-E_b)} \quad \text{Ligning 2.7}$$

der $k(\lambda)$ er utslukningskoeffisienten og amplituden U , eksponenten X og E_b er tilpasningsparametere. E er energien på opptaket fra prøven.

2.3.3 UV-Vis og FTIR-spektroskopi

Den totale potensielle energien til et molekyl kan representeres som summen av dets elektroniske, vibrasjonelle og rotasjonelle energi [58];

$$E_{total} = E_{elektronisk} + E_{vibrasjonell} + E_{rotasjonell} \quad \text{Ligning 2.8}$$

Energitilstandene til et molekyl i prøven vil være kvantisert og ha diskrete verdier. Energiforholdet mellom den elektroniske, vibrasjonelle og rotasjonelle energien er som følger;

$$E_{elektronisk} > E_{vibrasjonell} > E_{rotasjonell} \quad \text{Ligning 2.9}$$

Strålingen kan kun absorberes dersom energiforskjellen mellom molekylets energitilstander tilsvarer energien av strålingen som sendes inn mot molekylet. Både ultrafiolett-synlig spektroskopi (UV-Vis) og fouriertransformert infrarød spektroskopi (FTIR) benytter seg av slik absorpsjon. UV-stråling har imidlertid kortere bølgelengde og dermed mer energi enn IR-stråling. UV-stråling kan derfor føre til *elektroniske* overganger i molekylet. IR-stråling

derimot har for lav energi og kan dermed bare føre til *vibrasjonelle* overganger. Dette kan utnyttes og gir forskjellig type informasjon om prøven. En prøve består av mange forskjellige atomer og molekyler, og dermed vil flere forskjellige energinivåer ligge oppå hverandre. Dette resulterer i at absorpsjonsbåndene ofte blir brede.

Når lys sendes gjennom eller reflekteres fra en prøve, vil mengden lys som absorberes være forskjellen mellom innkommende stråling, I_0 , og transmittert stråling, I . Et spektrofotometer kan registrere absorbansen eller transmittansen som funksjon av bølgelengden. Transmittans defineres ved følgende:

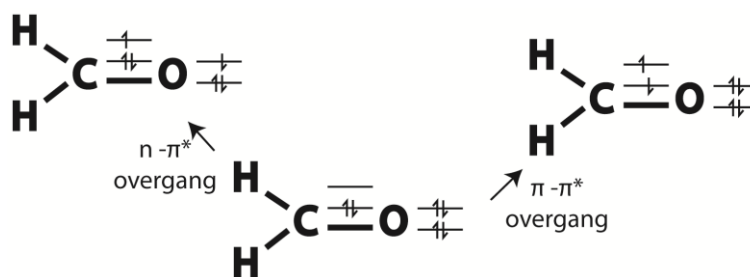
$$T = \frac{I}{I_0} \text{ eller } \%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad \text{Ligning 2.10}$$

Ut ifra dette kan absorbans defineres:

$$A = -\log T \quad \text{Ligning 2.11}$$

2.3.3.1 UV-Vis-spektroskopi

UV-Vis-spektroskopi baserer seg på de *elektroniske* overgangene som kan skje når en prøve absorberer UV- og synlig lys. I organiske forbindelser kommer de fleste absorpsjoner i UV-området av elektroner i π -orbitaler som går over i antibindende π^* , for eksempel i en C=C binding, se Figur 2.13. Bindingen er et eksempel på en kromofor, en gruppe atomer som absorberer UV-Vis stråling [59].



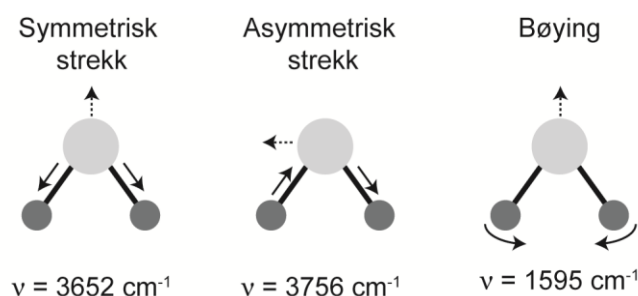
Figur 2.13: Elektroniske overganger i formaldehyd [58].

Dersom et absorpsjonsbånd er synlig, er det en god indikasjon på at en kromofor er til stede. Ulike kromoforer vil ha ulik posisjon av maks absorpsjon, som kalles λ_{\max} . Grupper som ikke absorberer UV-lys kalles auksokromer. Dersom disse sitter på en kromofor, for eksempel

benzen, kan de påvirke orbitalene til benzenringen. Energinivåene vil da endres noe, som igjen vil påvirke λ_{\max} til benzen. Et rødsift betyr at λ_{\max} øker, og blåskift betyr at λ_{\max} synker. Derfor er ikke λ_{\max} konstant, men vil avhenge av andre parametere som pH, temperatur og kjemisk miljø. Dette gjør også at UV-Vis spektra ikke kan benyttes til å identifisere en ukjent prøve fullstendig. Allikevel brukes ofte UV-Vis til å bekrefte tilstedeværelsen av ulike kromoforer ved å sammenligne med et referansespektrum.

2.3.3.2 FTIR-spektroskopi

Alle molekyler kan vibrere, og måtene molekylet kan vibrere på kan være mange, se noen enkle eksempler i Figur 2.14. Benzen består for eksempel av tolv atomer og disse kan vibrere i 30 forskjellige moduser [60]. Disse vibrasjonene vil være karakteristiske for de ulike funksjonelle gruppene materialet består av. Vibrasjonene til funksjonelle grupper vil være i samme energiområde, men den spesifikke verdien vil bli påvirket av det omliggende miljøet. Dette kan gi verdifull informasjon om de kjemiske bindingene og nærorden i prøven. Det er derimot ikke alltid så lett å skille vibrasjoner fra to forskjellige funksjonelle grupper. Dette forverres ytterligere ved at en kan ha såkalte overtoner og kombinasjonsbånd. Overtoner er bånd som dukker opp ved en frekvens som er to eller tre ganger vibrasjonsfrekvensen til hovedbåndet. Kombinasjonsbånd er en sum av andre hovedbånd [59].



Figur 2.14: Eksempler på noen enkle vibrasjoner i vannmolekylet. Fra [59].

Den klassiske måten å utføre IR spektroskopi på er å endre lysets frekvens under forsøket. Detektoren vil da registrere en intensitetsendring ved de frekvensene som prøven absorberer. I FTIR blir prøven belyst med flere frekvenser samtidig. Deretter utføres det en Fourier-transformasjon for å konvertere detekterte signaler tilbake til den klassiske formen på

spekteret [61]. Dette gjør at FTIR er mer tidseffektivt i forhold til klassisk IR. Frekvensen i spekteret oppgis som bølgetall, ν . Bølgetallet er resiprok bølgelengde, oppgitt i cm^{-1} [44].

2.3.4 Røntgendiffraksjon (XRD)

Dersom en prøve er krystallinsk, og bølgelengden til strålingen er av samme størrelsesorden som atomavstanden i krystallen, kan en røntgenstråle bli spredt og gi diffraksjon etter Braggs lov;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ligning 2.12}$$

der n er et heltall, λ er strålingens bølgelengde, d er avstanden mellom gitterplanene i krystallen og θ er vinkelen diffraksjonen skjer ved. Refleksenes posisjon, form og intensitet i diffraktogrammet gir informasjon om prøvens krystallstruktur. Dersom vinkelen θ endres, vil forskjellige krystallplan etter tur kunne oppfylle Braggs lov og gi diffraksjon. Hvis krystallittene i prøven har en preferert orientering, vil en del toppler ikke synes i diffraktogrammet. Dette kan ofte være en problemstilling for tynne filmer. Røntgendiffraksjon er normalt sett ikke en destruktiv metode, såfremt filmen tåler røntgenstråling.

I 1981 publiserte G. S. Pawley en metode å forfine en enhetscelle fra et pulverdiffraksjonsmønster [62]. Pawley-tilpasningen er en relativt enkel metode og krever ingen forhåndskunnskap om krystallstrukturen som skal løses. Metoden var derfor velegnet for å undersøke hvilken type enhetscellene som ga best tilpasning med diffraksjonsmønsteret til hybridfilmene.

2.3.4.1 Svingekurver

For tynne filmer som viser krystallinitet i vanlig XRD, kan det ofte være interessant å undersøke i hvilken grad krystallene er orientert ut av overflateplanet. Dette kan undersøkes ved å gjøre en svingekurve-analyse. I denne metoden er vinkelen til detektoren konstant og innstilt på en av toppene fra XRD-diffraktogrammet. Røntgenrørets vinkel svinges så fram og tilbake over denne toppen. Halvverdibredde av svingekurven til en refleks gir informasjon om hellingen på krystallene i prøven i forhold til normalplanet til substratet. Verdien kan dermed si hvor godt orientert filmen er i forhold til substratet [40].

2.3.5 Kjernemagnetisk resonans, NMR

Kjernemagnetisk resonans, NMR (Nuclear Magnetic Resonance) baseres på to egenskaper ved kjernene, at de har en ladning og et spinn [63]. Sammen genererer de et kjernemagnetisk dipolmoment som har en vilkårlig retning i rommet. Dersom et ytre magnetfelt B_0 settes på, vil den magnetiske dipolen rette seg inn etter feltet. Dipolens orientering i forhold til feltet er bestemt ved en vinkel θ , gitt av likningen;

$$\cos \theta = \frac{I}{\sqrt{I(I+1)}} \quad \text{Ligning 2.13}$$

I betegner spinnkvantetallet og kan bare anta halvtallige ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) eller heltallige ($1, 2, 3, \dots$) verdier. Kjerner som ikke har spinn, dvs $I=0$ er ikke aktive i NMR. Dette gjelder blant annet ^{12}C og ^{16}O . Kjerner som er magnetiske i utgangspunktet kan heller ikke brukes i NMR.

I et eksternt magnetfelt vil en magnetisk dipol bevege seg i en presesjonsbevegelse – på samme måte en snurrebass beveger seg i et tyngdefelt [63]. Frekvensen til denne presesjonsbevegelsen bestemmes av styrken på B_0 , og uttrykkes ved Larmorlikningen;

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{Ligning 2.14}$$

γ er den gyromagnetiske konstant, og er karakteristisk for hver enkelt isotop. For kjerner med spinn $I=1/2$, vil dipolene kun ha to mulige orienteringer i magnetfeltet. Disse orienteringene har energiene;

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0 \quad \text{Ligning 2.15}$$

Et kjernespin i den laveste energitilstanden har dipoler parallelt orientert med magnetfeltet. Dersom dipolen skal endre orientering må kjernespinnet eksiteres til den høyere energitilstanden, der dipolene er antiparallelt orientert med magnetfeltet. For at dipolen skal klare dette, må spinn-systemet få tilført en energi $\Delta E = \gamma \hbar B_0$. Når dette skjer oppstår resonans. Energien kommer fra radiobølger. Når denne strålingen fjernes, vil kjernene henfalle til den opprinnelige energitilstanden [63]. Det betyr at spinnene relaxerer, og ΔE vil sendes ut som et signal. Tidssignalet som emitteres fanges opp i en mottaker og kan senere Fouriertransformeres i et frekvensspektrum som gir informasjon om kjernens omgivelser, altså struktur.

I NMR av væsker er spektrallinjene skarpe og har god oppløsning. Dette kommer av at molekylene har hurtige bevegelser som midler ut de sterke vekselvirkningene mellom spinnene [63]. I faste stoffer er rotasjon og translasjon i molekylene redusert, og spinnenes vekselvirkninger midles ikke ut like godt. Dette fører til at NMR av faste stoffer ofte har svært brede resonanslinjer og liten spektral oppløselighet. For å oppnå skarpe, smale og symmetriske resonanslinjer for faste stoffer, benyttes en metode som kalles MAS (Magic Angle Spinning). I denne metoden blir prøvene snurret rundt veldig fort, og spinnhastigheten kan komme opp i 60 kHz.

Kapittel 3: Eksperimentelt arbeid

3.1 Forløperne

De organiske forløperne som ble brukt i oppgaven var hovedsakelig F-tereftalsyre og F-glutarsyre. Syrene ble kjøpt av Aldrich og hadde en renhet på 97 %. F-glutarsyre viste seg å være svært vanntiltrekkende. Det ble også laget noen filmer med ufluorinert tereftalsyre og glutarsyre for å kunne sammenligne egenskaper og tidligere arbeid. Disse var produsert av henholdsvis Merck og Aldrich med en renhet på 98 og 99 %. TMA ble brukt som den uorganiske forløperen. Filmavsettingene ble gjort i løpet av flere tidsperioder. Dette gjorde at TMA-ventilsystemet av og til sluttet å fungere eller måtte endres. Av denne grunn ble de tidligste eksperimentene utført med kun en hovedventil på beholderen. I senere eksperimenter ble en reduksjonsventil montert i tillegg.

3.1.1 Termisk dekomponering i ampulle

For å undersøke dekomponeringstemperaturen, T_D , til F-tereftalsyre, ble en liten mengde forløper ført inn i en ampulle på omtrent 1 m. Denne ble deretter evakuert og lukket. Ampullen ble så lagt inn i en dekomponeringsovn i ca. 2 døgn. Forløperen lå i den kalde delen av ovnen ved omtrent 200 °C. Etter et par døgn ble ampullen tatt ut og undersøkt for dekomponeringsmerker. Oppsettet og prinsippet bak termisk dekomponering i ampulle er tidligere beskrevet av Nilsen et al. [47].

3.1.2 Termogravimetrisk analyse, TGA

For å undersøke sublimeringsegenskaper ble TGA av F-tereftalsyre og F-glutarsyre utført. Instrumentet var Perkin Elmer TGA 7. En liten mengde forløper ble plassert i en vektskål og varmet opp fra 25 °C til 450 °C i normal atmosfære. Temperaturøkningen var 2 °C/minutt. Deretter ble prøven holdt ved 450 °C i 10 minutter før eksperimentet ble avsluttet.

3.2 Atomlagsavsetting

3.2.1 Vanlig filmavsetting

Alle filmer i denne oppgaven ble avsatt i en F-120 Sat varmvegsreaktor. Denne ble produsert av instrumentverkstedet ved Kjemisk Institutt UiO på grunnlag av en tilsvarende reaktor fra ASM Microchemistry. Detaljer rundt reaktorens oppbygging er utgitt tidligere [40].

113 eksperimenter ble utført i arbeidet, hvorav 22 var QCM-eksperimenter. På grunn av en del tekniske utfordringer med reaktoren, ble kun en liten del av filmene brukt i videre arbeid og karakterisering. I tillegg til hybridfilmer, ble det også laget flere referansefilmer med Al_2O_3 for å sjekke reaktorens status.

Parameterne som ble brukt for hybridfilmene kan finnes i Tabell 3.1. De ufluorinererte filmene baserte seg i stor grad på optimaliserte parametere fra Kleppers arbeid [1]. På grunn av konfigureringen av TMA-ventilsystemet, var det imidlertid nødvendig med noe justering av pulse- og rensetid for TMA. For å unngå fortetting av rørsystemet i reaktoren, var det i tillegg effektivt å legge til ekstra 0,4s rensetid av forløperrøret til TMA.

Tabell 3.1: Pulse- og renseparametere brukt til avsetting av hybridfilmer.

Al-tereftalsyre ($T_{\text{forløper}}=225\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Al-glutarsyre ($T_{\text{forløper}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$)
0,2 + 0,4s TMA – 5 s rens	0,2 + 0,4s TMA – 5s rens
2,5s syre – 0,5s rens	4s syre – 1,5s rens
Al-F-tereftalsyre ($T_{\text{forløper}}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Al-F-glutarsyre ($T_{\text{forløper}}=85\text{ }^{\circ}\text{C}$)
0,2s+ 0,4s TMA – 5s rens	1s+ 0,4s TMA – 5s rens
10s syre – 5s rens	15s syre – 5s rens

3.2.1.1 Substrater

Si(111) substrater ble brukt som standardsubstratene i eksperimentene. Substratene ble vasket i etanol før bruk. Andre typer substrater ble også benyttet avhengig av typen analyse som skulle utføres. Krystallinsk kvarts, $\text{SiO}_2(001)$, ble brukt som substrat for UV-Vis. For FTIR ble Si(100) av høy kvalitet og halvmatt bakside benyttet. Samtlige substrater, med unntak av de for FTIR, lå oppå et stort glasssubstrat på 5x7,5 cm. Glasssubstratet ble vasket i såpevann, skylt i aceton og vasket med etanol før bruk for å sikre en ren overflate.

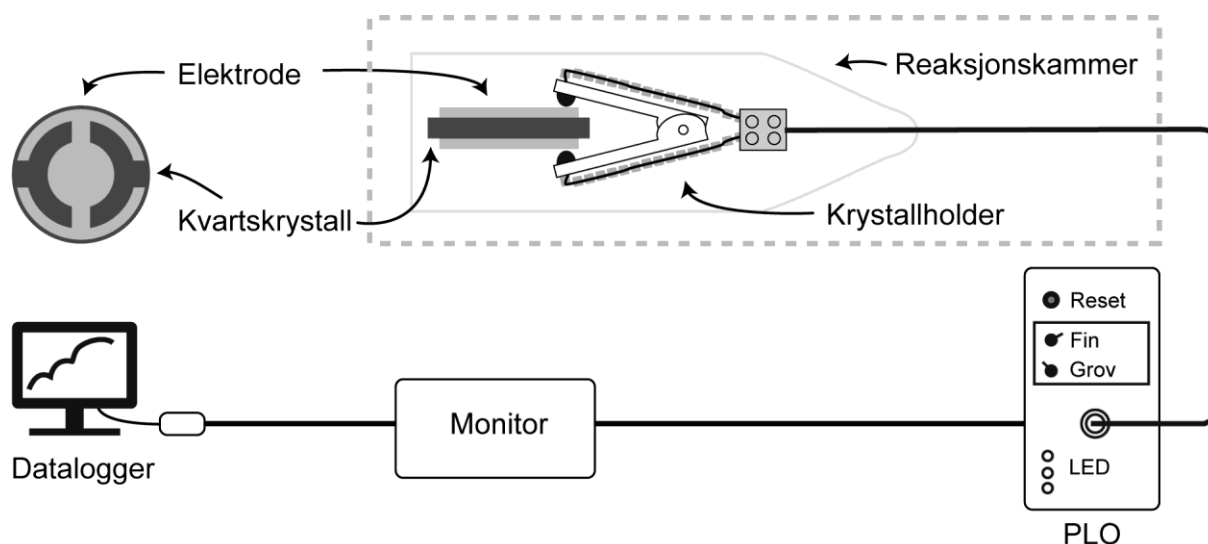
For Al-glutarsyre ble det kun avsatt én film på et Si(111)-substrat. Derfor er det kun tykkelse og brytningsindeks som blir sammenlignet med filmer av fluorinert Al-F-glutarsyre.

3.2.1.2 Tykk film

Systemet med Al-F-glutarsyre viste seg å bli krystallinsk etter eksponering i luft over tid. For å kunne undersøke strukturen ytterligere, ble gjort to forsøk på å avsette ca. 2 µm tykk film. Disse ble avsatt på vanlige Si(111)-substrater og XRD-kapillarrør for XRD, samt Si-pulver av knust Si(111)-substrat for å kunne undersøkes med XRD og NMR.

3.2.2 In-situ QCM

QCM ble brukt for å undersøke pulse- og renseparametere samt til å prøve ut kalibreringsmetoden omtalt i kapittel 2.3.1.3. Kvartskrystallene hadde diameter 0,550", var AT-kuttete* og optimalisert for 70 °C i vakuum med 6 MHz resonansfrekvens. Produsent var Inficon/Maxtek. I reaksjonskammeret ble kvartskrystallen holdt på plass av en hjemmelagd krystallholder (Figur 3.1). Holderen var koblet til en fase-låser-oscillator av typen PLO-10i fra Maxtek. PLO-en ble koblet videre til en tykkelsesmonitor av typen Thickness Monitor, modell TM-400. Frekvensendringene ble logget i et hjemmelaget LabVIEW-program.



Figur 3.1: Enkel skisse over QCM-krystall, hjemmelagde holdere, PLO, monitor og datalogger.

Oversikt over temperaturer og tilhørende parametere for QCM finnes for Al-F-tereftalsyre i Tabell 3.2 og for Al-F-glutarsyre i Tabell 3.3. I eksperimentfilen ble det lagt inn én time med

* Kvartskrystaller kan kuttes på flere måter, men AT-kutt er mye brukt innen QCM.

3.2 Atomlagsavsetting

venting for å unngå frekvensendringer på grunn av temperatursvingninger. QCM-eksperimentene startet med en bolk med Al_2O_3 . Dette ble gjort for å redusere eventuelle utfordringer med kimdannelse som ellers kunne ha oppstått hvis hybridmaterialet hadde blitt avsatt direkte på kvartskrystallene.

Tabell 3.2: Parametere for QCM-eksperiment med Al-F-tereftalsyre.

Al-F-tereftalsyre								
T_r	Standard til flere bolker				Én bolk med lange parametere			
$^{\circ}\text{C}$	TMA	Rens	Syre	Rens	TMA	Rens	Syre	Rens
160	0,2 + 0,4	5	10	5	1 + 0,4	5	20	15
180	0,2 + 0,4	5	10	5	1 + 0,4	5	20	15
200	0,5	5	10	5	1	5	20	10

Tabell 3.3: Parametere for QCM-eksperiment med Al-F-glutarsyre.

Al-F-glutarsyre								
T_r	Standard til flere bolker				Én bolk med lange parametere			
$^{\circ}\text{C}$	TMA	Rens	Syre	Rens	TMA	Rens	Syre	Rens
120	0,2+0,4	5	10	5	1+0,4	5	20	15
140	0,2+0,4	5	10	5	1+0,4	5	20	15
270	0,2+0,4	5	10	5	1+0,4	5	20	15

3.2.2.1 Hjemmelagde krystallholdere

Nye krystallholdere ble utviklet i forbindelse med oppgaven (Figur 3.1). Utformingen førte til bedre elektrisk kontakt og stabilitet sammenlignet med de tidligere holderne. Kommersiell holder er annerledes enn våre hjemmelagde. Holderne fra Inficon gjør det mulig å avsette film på kun én side av krystallen. Dette kan være en fordel dersom filmen er ledende slik at kortslutning kan unngås. Dette ble ikke ansett som et potensielt problem i dette arbeidet. Et annet poeng med de kommersielle holderne er at krystallen holdes på lik måte hver gang. Dette kan være viktig da sensitiviteten til krystallene er Gauss-fordelt og maksimum sensitivitet er i midten av krystallen [52]. For å unngå at krystallens oscillasjoner skulle bli dempet, ble krystallene klemte fast i utkanten i dette arbeidet.

3.2.2.2 Kalibrering av QCM-kvartskrystall

For å relatere frekvensendring til masseendring ble noen av QCM-eksperimentene analysert grundigere. For å beregne kalibreringsfaktoren m_f er følgende opplysninger utgangspunkt:

$$\begin{aligned} V_r &= 0,136 \text{ nm/syklus} = 1,36 \cdot 10^{-10} \text{ m/syklus} && \text{Fra filmer i dette arbeidet} \\ \rho &= 3,1 \text{ g/cm}^3 = 3,1 \cdot 10^9 \text{ g/m}^3 && \text{Basert på [64] og [65]} \\ A &= 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 && \text{Diameter} = 0,55'' \end{aligned}$$

Dette gir en $m_{\text{sykl}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 6,46 \cdot 10^{-8} \text{ g/syklus}$ ved Ligning 2.1. Siden det antas at verken areal, tetthet eller vekstraten forandrer seg, vil dette være en konstant for alle videre kalibreringsberegninger i oppgaven. Tid per syklus Al_2O_3 , $t_{\text{sykl}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$, ble derimot endret noe fra eksperiment til eksperiment.

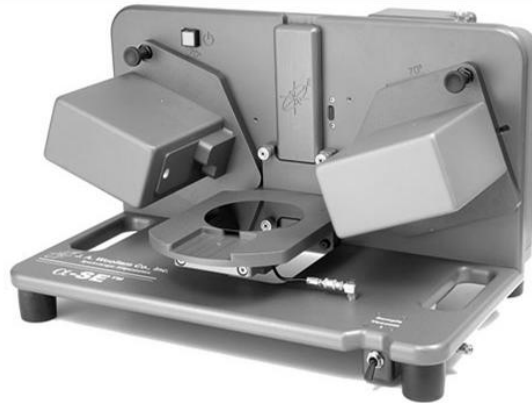
Ved Ligning 2.1-Ligning 2.3 og stigningstallet a fra resultatfilen kan så kalibreringsfaktoren m_f beregnes. Fra resultatfilen blir stigningstallet a til hybridfilmen funnet. For å beregne hybridfilmens vekstrate kan de samme ligningene brukes i omvendt rekkefølge. Da trengs imidlertid tettheten til materialet. Dette ble det ikke tid til å studere i dette arbeidet. I kalibreringen blir tettheten anslått ut ifra tettheten til tilsvarende ufluorinerte filmene av Klepper; $2,6 \text{ g/cm}^3$ for Al-F-tereftalsyre [2] og $2,0 \text{ g/cm}^3$ for Al-F-glutarsyre [3].

3.3 Karakterisering av filmene

Noen utvalgte filmer ble undersøkt i et Reichert-Jung MeF3 refleksjon-lysmikroskop med Jenoptic kamera og programvaren ProgRes Capture. Andre ble undersøkt i et enkelt lysmikroskop med vanlig speilreflekskamera.

3.3.1 Spektroskopisk ellipsometri

For å undersøke egenskaper som tykkelse og brytningsindeks til filmene, ble et α -SE ellipsometer fra J.A. Woollam Co., Inc brukt (Figur 3.2). Instrumentet benytter bølgelengder i området 380-900 nm og har mulighet for å justere innfallsvinkelen til 65° , 70° , 75° og 90° . I dette arbeidet har en innfallsvinkel på 70° blitt benyttet.



Figur 3.2: Ellipsometeret α -SE fra J.A. Woollam Co., Inc.

Filmtykkelsen er målt på Si(111)-substrater rett etter avsetting både foran og bak i kammeret. Dataene er analysert med CompleteEASE. En enkel Cauchy-modell uten absorpsjonshale ble brukt som standard tilpasning. Brytningsindeks blir oppgitt ved $\lambda=632,8$ nm. For enkelte filmer ble MSE-feilen større enn 5. I disse tilfellene ble det inkludert ruhet* og/eller en utslukningskoeffisient inn i modellen for å senke MSE-feilen (Ligning 2.7). I CompleteEase er båndkanten 400 nm. E_b fra Ligning 2.7 blir da $4,96 \cdot 10^{-19}$ J ved $E = \frac{hc}{\lambda}$, der h er Plancks konstant og c er lyshastigheten. Alle filmene ble målt igjen i opptil seks måneder etter avsettingsdato. På dette tidspunkt hadde flere av filmene med Al-F-glutarsyre utkrystallisert. På grunn av dette, ble modelleringen i CompleteEase utfordrende sammenlignet med tidligere.

3.3.1.1 Glass som substrat

I noen spesialtilfeller var det interessant å gjøre ellipsometri på store glasssubstrat. I dette tilfellet kan lyset reflekteres fra både bak- og forside av substratet. Refleksjonen fra baksiden er ikke nødvendigvis i fase med den fra forsiden (Figur 3.3) [55]. For å unngå feil som følge av dette, kan baksiden gjøres ru. Strålen vil da spres til alle retninger. For glass fungerer ofte vanlig hvit teip, dvs. teip som ikke er blank.



Figur 3.3: Refleksjon fra baksiden av transparent substrat som koherent og som ikke er koherent [55].

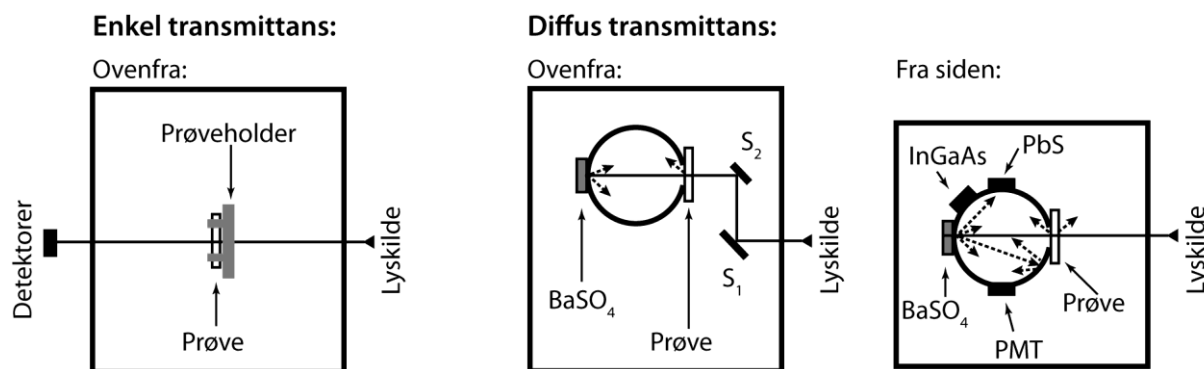
* NB! Ikke det samme som fysisk ruhet til prøven

3.3.2 UV-Vis-spektroskopi

For å studere elektroniske overganger i hybridmaterialene, ble filmene undersøkt i et UV-Vis spektrofotometer fra Shimadzu. Instrumentet var av typen UV-3600 UV-Vis-NIR. Det har en PMT-detektor for UV og synlig lys og en PbS-detektor for nær-infrarødt område. For å sikre god sensitivitet i hele bølglengdeområdet, er spektroskopet også utstyrt med en InGaAs-detektor for å dekke gapet mellom PMT og PbS-detektorene. Tilhørende programvare er UVProbe. I arbeidet ble kun PMT og InGaAs-detektorene brukt, fra henholdsvis 180-900 og 900-1700 nm. Prøvene var alle avsatt på krystallinske kvartssubstrater, $\text{SiO}_2(001)$. Disse substratene skal ikke absorbere i det aktuelle UV-området slik glassubstrater gjør.

3.3.2.1 Enkel og diffus transmittans

Tynne prøver som i liten grad sprer lyset kan generelt måles med enkel transmittans. Detektorene sitter da bak prøven (Figur 3.4). I tykke prøver vil for eksempel korngrenser ofte spre eller bryte lyset. For slike prøver brukes heller diffus transmittans (Figur 3.4). Oppsettet består da av en integrerende sfære med en indre overflate laget av et lysspredende materiale med høy reflektans. Lys som går inn i sfæren vil spres uniformt og vil kunne treffe detektorene etter å ha blitt reflektert inne i sfæren. I oppsett med enkel transmittans vil ikke reflektert lys klare å treffe detektorene.



Figur 3.4: Enkel transmittans og diffus transmittans (integrerende sfære). Delvis basert på tegninger fra Shimadzu [66].

I UV-Vis-undersøkelsene hendte det noen ganger at transmittansen til prøvene oscillerte ved 500-800 nm uten at dette kunne forklares. En hypotese er at krystallinsk kvarts kan polarisere lyset i spektroskopet. Denne effekten blir borte dersom strålen blir diffust reflektert i en integrerende sfære. For å undersøke dette ble kvartssubstrater uten film brukt. Hybridfilmene ble derfor undersøkt med begge oppsettene. Dette var på grunn av at enkel transmittans måler

fra 180 nm, mens diffus transmittans kun målte fra 200 nm. Den integrerende sfære av typen ISR-3100.

3.3.2.2 Prøveholdere

Av økonomiske grunner var kvartssubstratene kuttet relativt små. For å sette disse inn i spektrofotometeret på en enkel og repeterbar måte, ble det laget nye prøveholdere (Vedlegg C-1). Hensikten med holderen er å skjerme strålen slik at det kun er lys som har gått igjennom prøven som når detektoren. Dette medfører signal-til-støy-forholdet blir mindre.

3.3.3 FTIR-spektroskopi

Kjemiske bindinger, lokal ordning og funksjonelle grupper i filmene ble studert i et Bruker IFS 66v/S FTIR transmisjonsspektroskop med OPUS programvare. Instrumentet ble evakuert ned til ca. 3 mbar. I hvert forsøk ble systemet pumpet i ca 3 minutter før prøven ble målt. Dette ble gjort for å minske mengden adsorbert vann på overflaten av filmen samt å sørge for at mengden var omtrent lik i alle målingene. Substratet filmene ble avsatt på var Si(100) med halvmatt bakside. Disse substratene er lite dopet som gjør at IR-stråling vil bli lite absorbert. Prøvene ble plassert slik at strålen traff baksiden først, for deretter å gå igjennom prøven. Dette er hensiktsmessig med tanke på å redusere bakgrunnsstøyen. Et tomt substrat ble brukt som bakgrunn i alle målinger, og automatisk trukket fra alle rådata.

3.3.4 Røntgendiffraksjon (XRD)

Til røntgendiffraksjon ble et Bruker D8 Discover instrument med Ge(111) monokromator og LynxEye detektor brukt. Røntgenkilden gir Cu $K\alpha_1$ -stråling, og eksperimentoppsettet er standard pulver røntgendiffraksjon med Bragg-Brentano geometri. Filmer avsatt på Si(111) ble studert med standard θ - 2θ XRD. Karboksylsyrene ble undersøkt ved hjelp av pulver-XRD. Platen i prøveholderen ble innsmyrt med Dow Corning High Vacuum Grease og pulver av karboksylsyren ble strødd over.

3.3.4.1 Vuggekurve

Tynnfiler av Al-F-glutarsyre viste seg å være krystallinske. For å undersøke preferert orientering, ble et XRD-vuggekurveeksperiment utført. Instrumentet var et Siemens D5000 diffraktometer med Göbelspeil og monokromator som gir parallell CuK_α -stråling. Toppen

som ble undersøkt var ved $2\Theta = 11,7^\circ$ fra vanlig Θ - 2Θ XRD. Vuggingen ble derfor gjort fra 5° - $7,5^\circ$ i Θ - Θ -modus.

3.3.5 Kjernemagnetisk resonans, NMR

Tykk film av Al-F-glutarsyre og TMA ble undersøkt i romtemperatur i et Bruker WB AVANCE III UltraShield Plus™ NMR-instrument. Instrumentet hadde 500 MHz for proton (^1H), som gir en resonansfrekvens rundt 130 MHz for ^{27}Al -kjernen.

Sveipet gikk fra 50.649 - 202.34 MHz og tid for datafangst var 4,99 μs . Antall sveip som ble gjort var 256. Rotoren som prøven ble puttet i var 4 mm bred med et dobbeltresonerende hode av typen PH MAS WVT 500 WB BL4. Programvare til innsamling og behandling av data var Topspin 3.0.

3.4 Varmebestandighet

For å undersøke om film av Al-F-tereftalsyre endret seg ved økende temperatur, ble en prøve varmet opp $0,5^\circ\text{C}/\text{minutt}$ til henholdsvis 100, 200, 300 og 400°C . Der ble de holdt i en time, før ovnen ble nedkjølt igjen. Opprinnelig prøve var $3,5 \times 3,5$ cm, men ble delt i fire og varmet opp til hver sin temperatur. Dette ble også gjort for tre prøver med Al-F-glutarsyre. Disse var avsatt ved forskjellige temperaturer som hadde vist forskjellige grad av utkrystallisering. Det var interessant å se om prøvene ville reagere likt på varmebehandlingen.

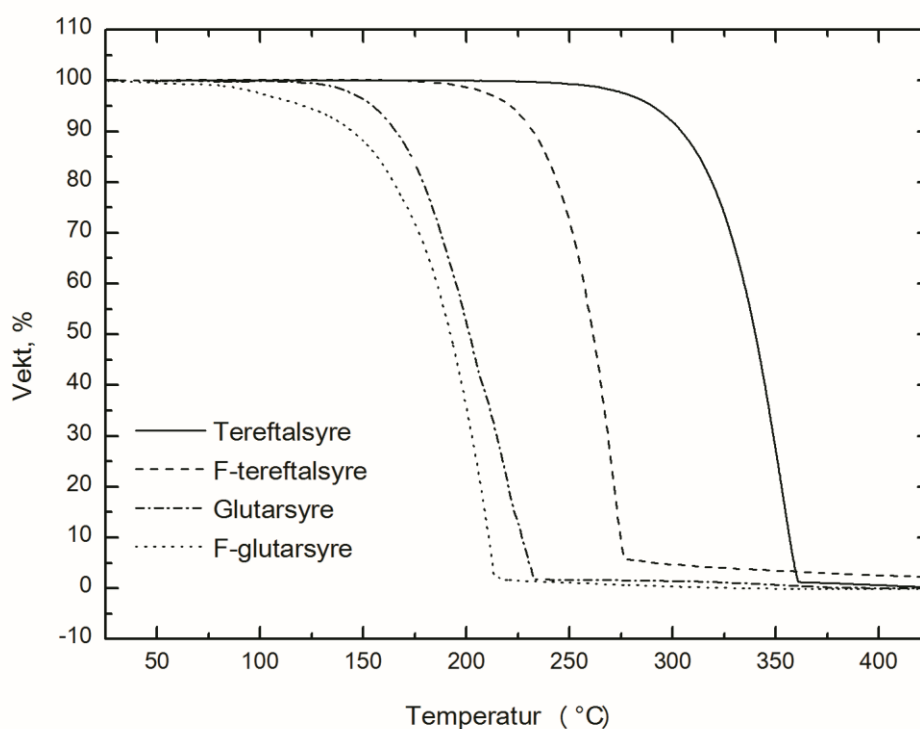
Oppvarmingen ble gjort i rørovn med inert N_2 -atmosfære. Prøvene som skulle varmes opp til samme temperatur, dvs. én film med Al-F-tereftalsyre og tre filmer med Al-F-glutarsyre (med ulik T_r), ble satt ved siden av hverandre i samme aluminabåt. Tykkelsesmålinger med ellipsometri ble utført umiddelbart etter uttak, etter 10, 30 og 90 minutter og en eller to dager etter uttak (avhengig av prøvene). For å undersøke om oppvarmingen endret krystallinske egenskaper, ble det gjort θ - 2θ XRD av alle prøvene.

Kapittel 4: Resultater

4.1 Forløpernes egenskaper

Fra forsøk med termisk dekomponering i ampulle blir det anslått at F-tereftalsyre begynner å dekomponere ved 575 °C.

TGA-analyse av F-tereftalsyre og F-glutarsyre, samt deres ufluorinerte analoger, viser at de sublimerer tilnærmet fullstendig i ett trinn. Det er likevel antydninger til et noe mer komplekst fordampningsforløp for glutarsyre, men det har trolig ingen betydning i denne sammenheng. Som forventet fordamper de fluorinerte forbindelsene ved noe lavere temperaturer enn de ufluorinerte (Figur 4.1).



Figur 4.1: TGA-analyse av F-glutarsyre og F-glutarsyre, samt deres ufluorinerte analoger. Oppvarmingshastigheten var på 2 °C/min.

Med Figur 4.1 som utgangspunkt ble forløpertemperatur for F-tereftalsyre og F-glutarsyre valgt til henholdsvis 150 og 85 °C. For de ufluorinerte forbindelsene ble forløpertemperaturene 225 °C for tereftalsyre og 115 °C for glutarsyre valgt.

4.2 Vekst av hybridfilmene

I dette kapittelet presenteres vekstundersøkelser av hybridfilmene. Først ut er resultater fra in-situ QCM. Plottene viser den negative frekvensendringen, da denne ifølge Sauerbrey's ligning er proporsjonal med masseendringen (Ligning 2.1). Etter dette presenteres ALD-vindu fra vanlig filmavsetting. I arbeidet ble det også laget noen bemerkelsesverdige filmer. Disse resultatene legges frem i slutten av kapittelet, i tillegg til ALD-vindu fra reproduserte filmer.

4.2.1 Pulse og renseparametere fra QCM

En viktig forutsetning med ALD teknikken er selvbegrensende vekst mellom forløperne og funksjonelle grupper på overflatene. Dette ble undersøkt ved hjelp av QCM gjennom multiplott og langplott. Med QCM-analyse ble det også vist at begge systemene har svært lineær vekst (Vedlegg D-1 og Vedlegg D-2).

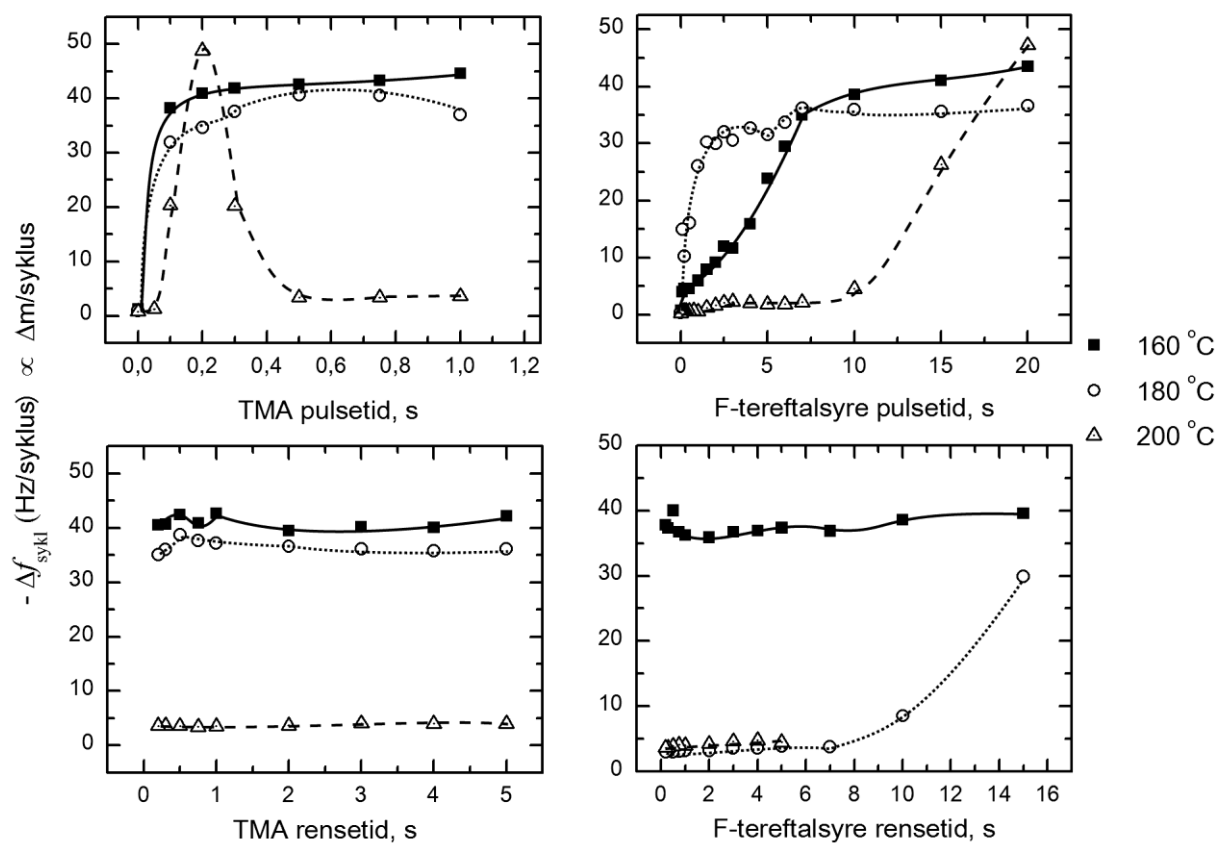
4.2.1.1 Metning av Al-F-tereftalsyre

Forsøk på å dokumentere selvbegrensende vekst ble gjort ved tre forskjellige temperaturer for å avdekke eventuelle temperaturavhengige prosesser. Ved 160 °C viser både multiplott (Figur 4.2) og langplott (Figur 4.3) samme vekstdynamikk, med metning av TMA etter 0,2s og minimal endring i masse for påfølgende renseperiode. Syren bruker i motsetning hele 10s på å mette overflaten, men har også minimal endring i masse for påfølgende renseperiode. Ved økning av avsettingstemperaturen til 180 °C endres hverken behovet for pulsetid eller rensetid av TMA i nevneverdig grad. Det er derimot større endringer for forløpet av syren. Tid før metning er redusert til 2,5s, mens renseperioden viser noe forskjellig forløp for de to forskjellige måtene å gjennomføre analysen. For multiplott (Figur 4.2) ser det tilsynelatende ut til at massen øker etter 10s med renseperiode. Dette gir et ulogisk forløp, og vi har ikke klart å finne årsaken til resultatet. Langplottet viser derimot forløpet som forventet med minimal endring i masse i løpet av renseperioden, Figur 4.3.

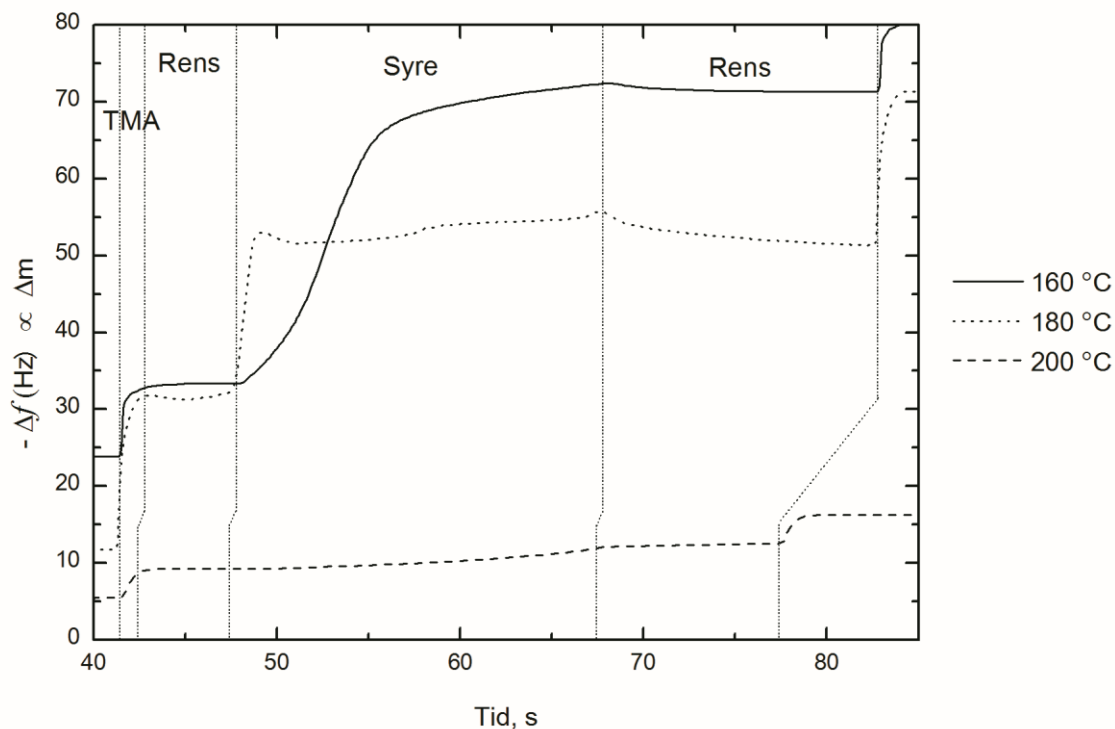
Ved å øke temperaturen til 200 °C endrer TMA-pulsen forløpet sitt drastisk sammenlignet med de to lavere temperaturene i multiplottet (Figur 4.2). Utslaget reduseres ved økende TMA pulsetid, en effekt som også sees i en repetisjon av bolkene senere i eksperimentet. Reduksjonen er dermed sannsynligvis reell. En forklaring kan være at TMA i overskudd etser allerede avsatt film. Effekten sees ikke i langplottet (Figur 4.3), selv om pulsetidene er like

lange. Ved 180 °C kan etsningen også skimtes etter 1s (Figur 4.2). Siden effekten kun sees i ett datapunkt, er ikke dette nok for å bevise etsning ved denne temperaturen.

Det er minimal endring i masse for renseperiodene etter TMA og syre ved 200 °C. Avsetningsforløpet for syren viser ingen klare tegn til metning, dette er særlig tydelig i Figur 4.2 hvor utslaget øker mye selv etter 10s puls.



Figur 4.2: Multiplott av Al-F-tereftalsyre avsatt med QCM ved 160, 180 og 200 °C . Veiledningslinjer er påført i etterkant.



Figur 4.3: Langplott av Al-F-tereftalsyre avsatt tidlig i QCM-eksperimentet ved 160, 180 og 200 °C.

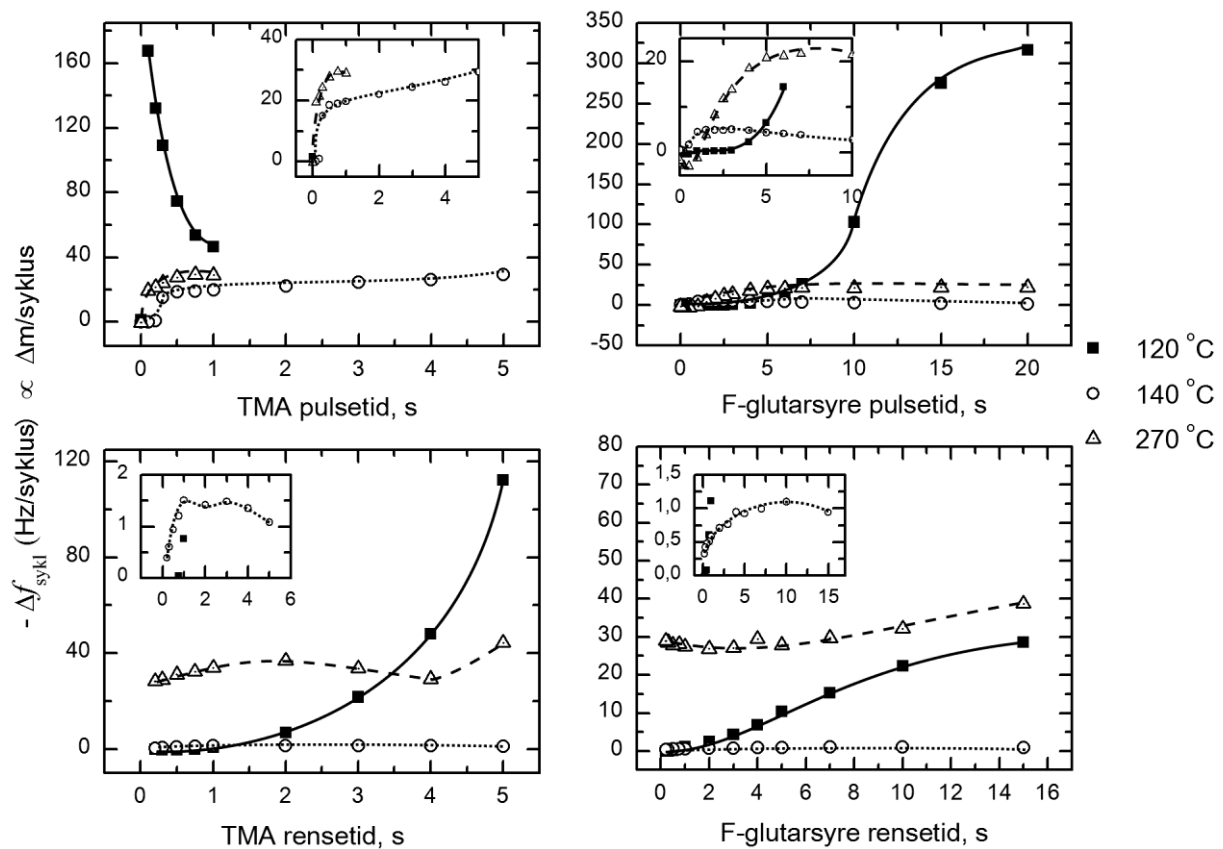
4.2.1.2 Metning av Al-F-glutarsyre

Selvbegrensende reaksjoner for Al-F-glutarsyre ble også undersøkt ved tre temperaturer, her 120, 140 og 270 °C. Ved 120 °C oppnås en tilsynelatende reduksjon i massen ettersom TMA pulsen økes fra 0,15s for multiplottanalyse, (Figur 4.4). Signalet ser tilsynelatende ut til å flate ut etter 1s, men det er behov for forsøk med lengre pulsetid for å bekrefte dette. Uansett, så er denne trenden motsatt av resultatet for langplott Figur 4.5 hvor metning oppnås etter 0,5s. For renseperiodene etter TMA viser multiplott en tilsynelatende ulogisk økning i masse for lengre rensetider, Figur 4.4. Tilsvarende renseperiode for langplott viser minimal endring i masse for lengre rensetider, Figur 4.5. For pulsing av syren viser begge analysemetodene samme forløp, med antydning til metning først etter 15-20s. For etterfølgende rensing gir multiplottanalyse en tilsynelatende ulogisk økning i masse, Figur 4.4, mens langplottanalyse gir minimal variasjon i masse, Figur 4.5. Det totale utslaget i masse er relativt høyt for denne temperaturen sammenlignet med utslaget ved andre temperaturer.

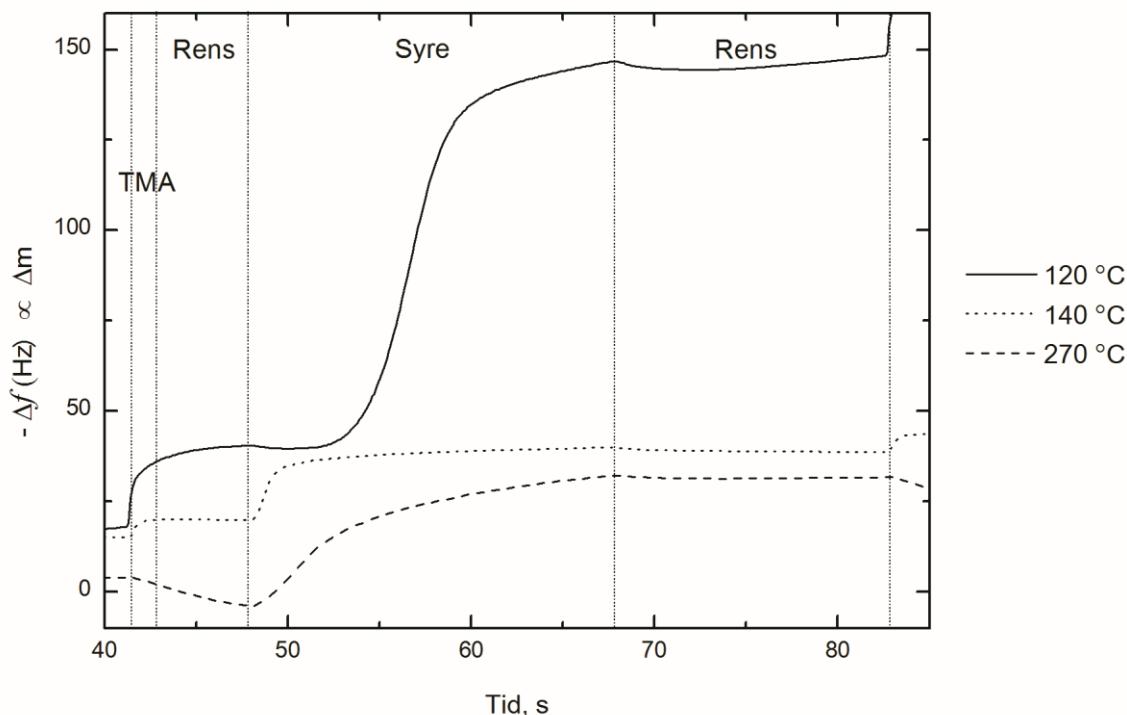
Langplottet fra QCM-analyse ved 140 °C er et nærmest perfekt eksempel på ideell ALD-vekst. En slik vekst er ikke tilstede i multiplottet. QCM viser en metning av TMA etter 0,5s, men i multiplottet fortsetter massen å øke svakt. I dette plottet skjer det også en masseøkning i

renseperioden, noe som ikke sees i langplottet. Syren oppnår metning etter ca. 3s og massen reduseres noe i multiplottet ved lengre tider. Multiplottet viser også masseøkning i renseperioden. Det er verdt å merke seg at dette eksperimentet ble utført ved et senere tidspunkt enn forsøkene ved 120 og 270 °C. I mellomtiden ble det gjort en del utskiftninger på reaktoren. Utskiftningene innebar bytting av plugger for tilbakesug som kan ha ført til at mengden forløper som slipper inn i reaksjonskammeret mest sannsynlig er noe mindre per tid.

QCM-analyse ved 270 °C er i nærheten av produsentens anbefalte maksimumstemperatur for krystallene. I tillegg er sensoren meget følsom for variasjoner i temperatur, som gir falskt utslag på endring i masse. Dette kan være noe av årsaken til at dataene i Figur 4.4 og Figur 4.5 ikke samstemmer bedre. I Figur 4.4 går TMA i metning etter 1,5s og syren etter 5 s. De påfølgende renseparameterne er i hovedsak økende. I Figur 4.5 ser det ut til at puls av TMA fører til en reduksjon av masse som fortsetter i renseperioden. Ved puls av syre kan en antydning til metning skje etter 5s, men økningen fortsetter fremdeles i mindre grad. Den påfølgende renseperioden er flat.



Figur 4.4: : Multiplott av Al-F-glutarsyre avsatt med QCM ved 120, 140 og 270 °C. Avsetning ved 140 °C er gjort ved et annet tidspunkt. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

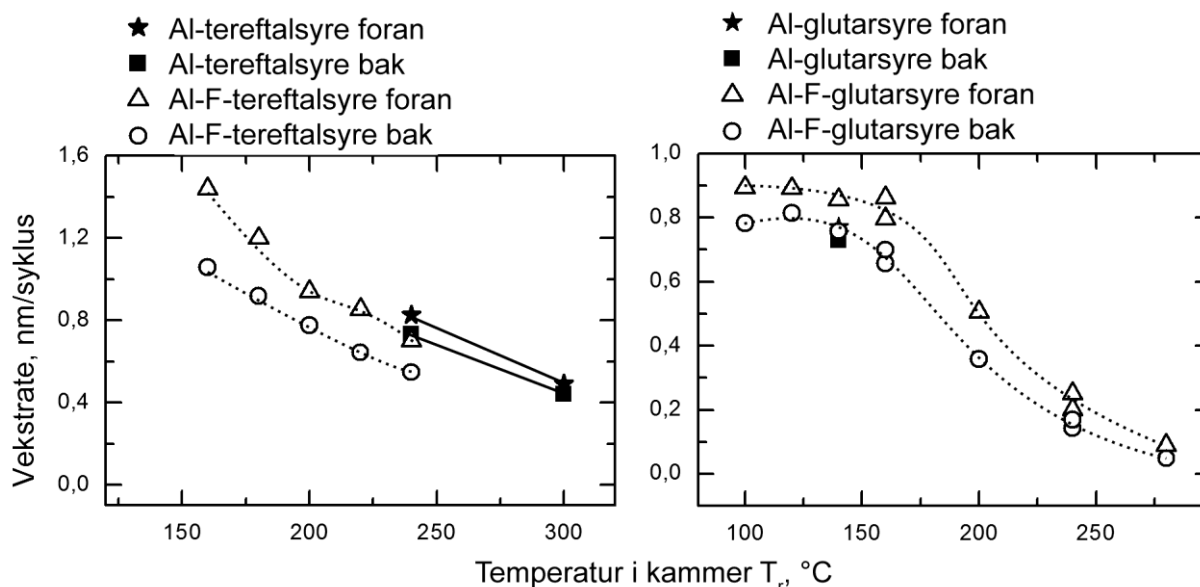


Figur 4.5: Langplott av Al-F-glutarsyre avsatt tidlig i QCM-eksperimentet ved 120, 140 og 270 °C. Avsetning ved 140 °C er gjort ved et annet tidspunkt.

Forsøkene viser at metning av forløperne er avhengig av avsetningstemperaturen. For vanlig filmavsetting ble derfor parameterne valgt slik at de kunne være gode for flere temperaturer. For systemet med Al-F-glutarsyre var det ikke mulig å bestemme ideelle parametere for vanlig filmavsetting ved 120 og 270 °C ut fra de gitte data. De ble derfor estimert basert på tidligere erfaring, hvilket viste seg å være gode. Parametere og forløpertemperaturer som ble brukt i filmavsetting videre ble oppgitt i Tabell 3.1.

4.2.2 ALD-vindu

Ved hjelp av ellipsometri ble filmenes tykkelse undersøkt rett etter avsetning. Fra Figur 4.6 er det klart at vekstraten er avhengig av hvor substratet har ligget i reaksjonskammeret. Forskjellen i tykkelse for substrat foran og substrat bak er mindre for de ufluorinerne syrene enn for de fluorinerte. For avsetningstemperaturer mellom 160-240 °C viser ikke filmer med Al-F-tereftalsyre tegn til ALD-vindu, da vekstraten er konstant avtagende. Det er derimot mulig at et slikt vindu opptrer over 240 °C.

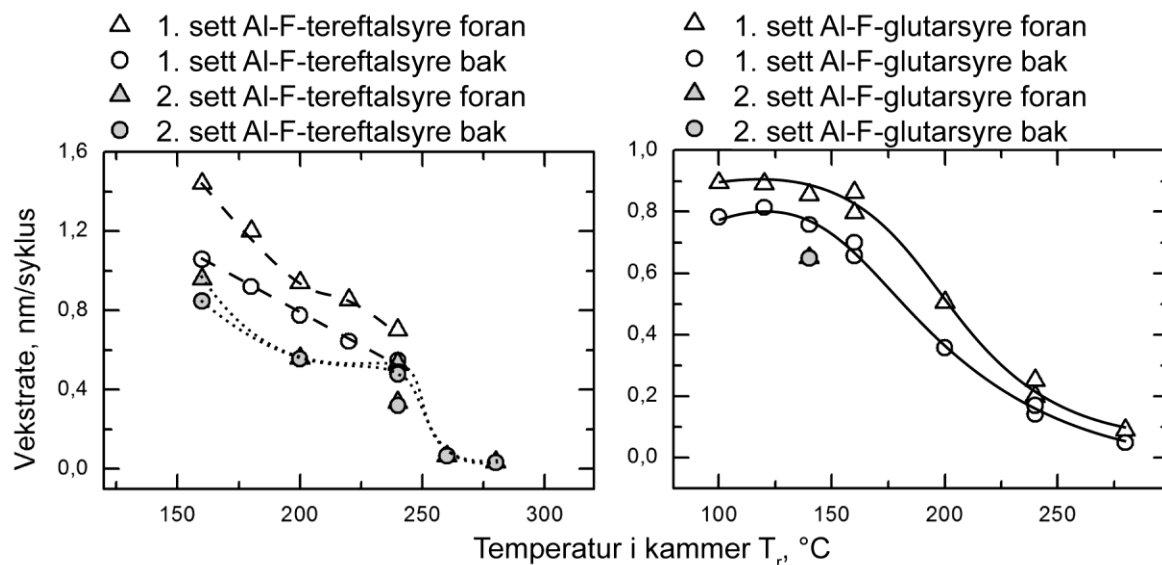


Figur 4.6: ALD-vindu for Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre, målt med ellipsometri på Si(111). Veiledningslinjer er påført i etterkant.

Filmer med Al-F-glutarsyre viser derimot et ALD-vindu mellom 100-160 °C hvor vekstraten er omtrent 0,8 nm/syklus. For høyere temperaturer avtar vekstraten.

4.2.2.1 Reproduserbarhet av ALD-vinduet

Noen av filmene ble reprodusert etter en overhaling av reaktoren. For det andre settet med Al-F-glutarsyre ble det kun tid til å avsette én film. Denne hadde lavere vekstrate enn film ved tilsvarende temperatur i det første settet, men var i gjengjeld helt fri for gradienter (Figur 4.7). For systemet med Al-F-tereftalsyre ble enkelte filmer reprodusert, i tillegg til to nye avsetninger ved 260 og 280 °C. Det andre settet har noe lavere vekst med ca. 0,5 nm/syklus i sitt ALD-vindu. Ved 240 °C ble det avsatt tre filmer. To av disse var avsatt da film ved 280 °C ble lagd. Fallet i vekstraten mellom 240 og 280 °C ble ansett som stort, og derfor ble filmen ved 260 °C avsatt for å se om veksten lå midt imellom de to andre temperaturene. Da denne også hadde lav vekst, ble den tredje filmen ved 240 °C avsatt for å utelukke for lite forløper. Trolig var det lite forløper igjen siden filmen har lavere vekst enn tidligere. Dermed har nok filmene ved 260 og 280 °C noe høyere vekst, men fallet vil uansett være stort.



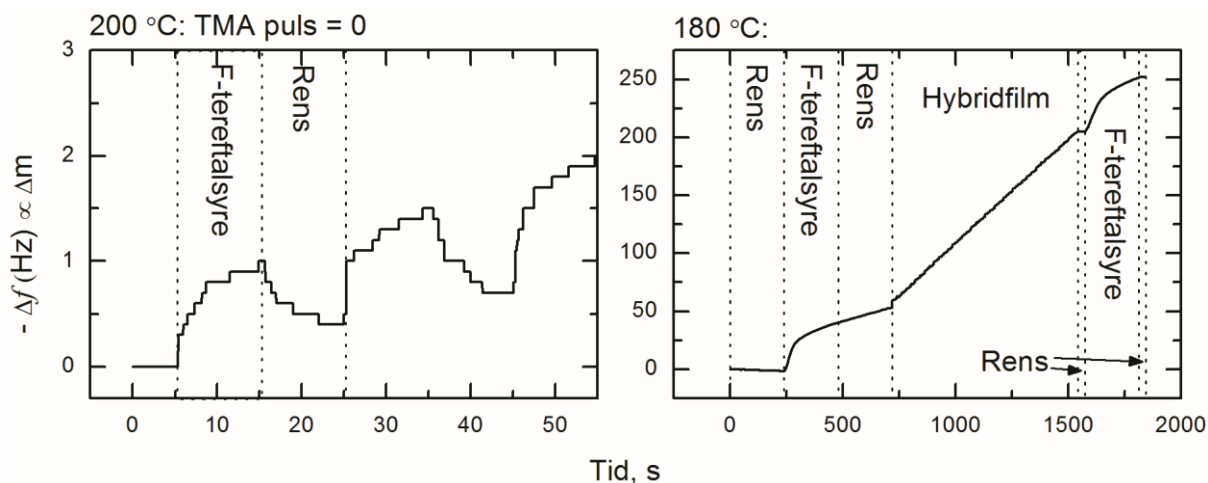
Figur 4.7: ALD-vindu som inkluderer reproduerte filmer av Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre. Tykkelsen er målt ved ellipsometri på Si(111). Veiledningslinjer er påført i etterkant.

4.2.3 Bemerkelsesverdige og avvikende filmavsettinger

Gjennom arbeidet med oppgaven oppstod det noen sett med helt uventede resultater. De er gruppert her for å dokumentere effektene.

4.2.3.1 Tegn til polymerisering av F-tereftalsyre

QCM-eksperimentet ved 200 °C av systemet med Al-F-tereftalsyre viste en masseøkning selv når kun F-tereftalsyre ble pulset på syreterminert overflate (Figur 4.8 venstre). Selv om utslaget minsker noe i etterfølgende renseperiode, er den totale effekten at massen øker. Dette kan indikere at F-tereftalsyre reagerer med seg selv og polymeriserer, noe som vitner om en ikke-ideell ALD-vekst. Reaktorsystemet ble derfor sjekket nøye for diverse lekkasjer, uten at noe ble funnet.



Figur 4.8: Undersøkelse av polymerisering av F-tereftalsyre i QCM.

Venstre: Bolk ved 200 °C med 10s puls av syre og 10s rens, dvs. ingen TMA puls

Høyre: Perioder med og uten puls av syre, samt en bolk med hybridfilm. Ved 180 °C.

For å undersøke om F-tereftalsyre kunne reagere med seg selv ble det gjort forsøk på å avsette en film med kun pulsing av F-tereftalsyre. Filmparameterne bestod av 500 sykluser med 10s syre og 10s rens på et 10 nm underlag med Al_2O_3 . Dette resulterte i en film. Tykkelse og brytningsindeks ble målt med ellipsometri modellert med både Cauchy-funksjonen samt å inkludere absorpsjon. Dette ga totalt 18 nm tykk film med brytningsindeks $n=1,31$ (Tabell 4.1) hvor ca. 8 nm er bidrag fra polymeren. Den lave brytningsindeksen indikerer at filmen har lavere andel aluminium. Dette støtter opp om polymeriseringsteorien.

Gjennom opparbeidet erfaring med oppgaven med ble det imidlertid sådd tvil om resultatene. Dataene ble derfor modellert på nytt med kun Cauchy-funksjonen (Tabell 4.1). Dette ga tynnere film og høyere brytningsindeks, men en noe større MSE-feil. Likevel er MSE-feilene for begge modellene å regne som akseptable. Ut ifra en tommelfingerregel i ellipsometri bør en i slike tilfeller velge den enkleste modellen (kapittel 2.3.2.3).

Det ble også utført QCM analyse ved 180 °C hvor det var lagt inn spesialbolker for å undersøke polymeriseringsfenomenet (Figur 4.8). Disse bolkene viser tydelig masseøkning når F-tereftalsyre blir pulset. Resultatet er at vi sitter igjen med data som er for sprikende til å kunne konkludere. Dette bør være gjenstand for videre undersøkelser.

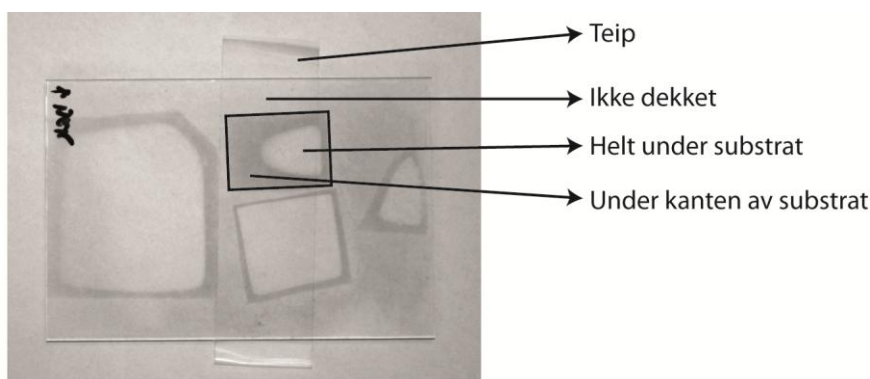
4.2 Vekst av hybridfilmene

Tabell 4.1: Modellering av polymerfilm rett etter avsetning og etter seks måneder. Målt ved ellipsometri på Si(111)

Modellerings-parametere	Rett etter avsetning		
	Tykkelse (nm)	Br.indeks n	MSE
Cauchy + absorpsjon (først)	18	1,31	1,00
Cauchy (senere)	13	1,61	1,36

4.2.3.2 Selektiv vekst av Al-F-glutarsyre på glass

Fra ALD-vinduer til Al-F-glutarsyre er det tydelig at film avsatt ved 280 °C nesten ikke har vekst på Si-substrat (Figur 4.6). Dette var svært overraskende da det var tydelig filmvekst på glasset rundt, se Figur 4.9.



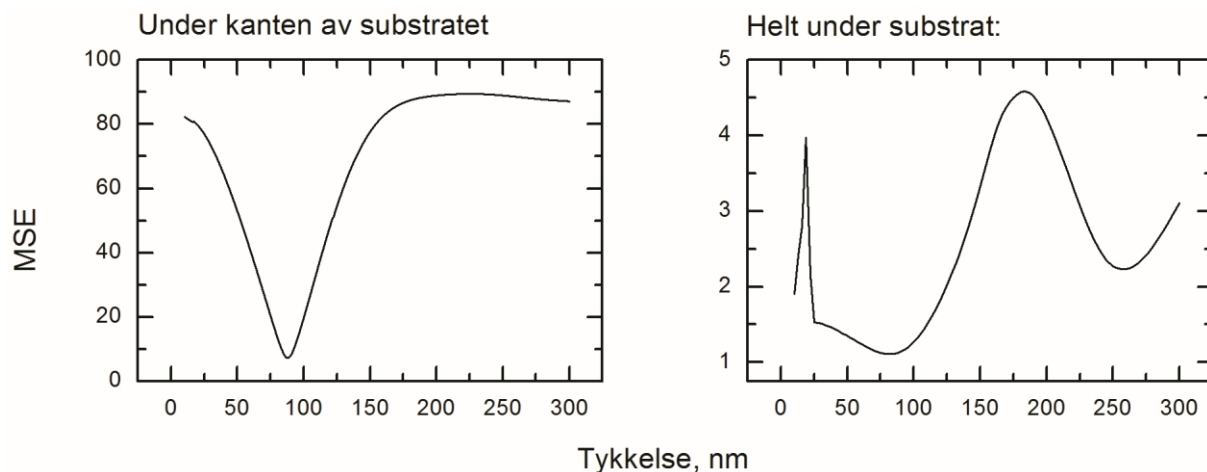
Figur 4.9: Tydelig vekst på glasssubstrat av Al-F-glutarsyre avsatt ved 280 °C. Svart boks illustrerer et av Si-substratene som lå oppå.

Teipen på bildet er brukt som teknisk triks for å kunne måle tykkelsen av filmen på objektglasset med ellipsometri (se kapittel 3.3.1.1). Ellipsometri viser da klart at de forskjellige fargeområdene på glasset var dekket av tykk film (Tabell 4.2).

Tabell 4.2: Ellipsometri på glasssubstrat av F-glutarsyre avsatt ved 280 °C.

Al-F-glutarsyre, 280 °C (på glasssubstrat)	Etter avsetning		
	Tykkelse, nm	n	MSE
Helt under substrat	164	1,52	1,11
Under kanten av substrat	95	1,61	5,01
Ikke dekket av substrat	104	1,54	0,99

Ifølge tabellen er tykkelsen helt under substratet 164 nm etter avsetting, selv om det ikke var visuelt synlig. Under kanten av substratet var tykkelsen 60 nm mindre, før den ble 10 nm større der substratet ikke hadde ligget. Selv om MSE-feilene var akseptable, ble resultatene ikke funnet fullstendig troverdige og dermed studert grundigere. I analysen er det tydelig at punktet som ikke er dekket av substratet og punktet som er helt dekket, ikke har entydig løsning for tykkelsen. Dette er kun vist for punktet under substratet (Figur 4.10 høyre), siden de to grafene så omtrent like ut. Når modellen tilpasses måledataene blir forskjellige tykkelser prøvd. Dersom MSE-feilen ble plottet for de to punktene, ble ikke MSE-feilen høyere enn 5. Gode løsninger vil ha en lav MSE der tilpasningen er god, og høy MSE der tilpasningen er dårlig (Figur 4.10 venstre). Her er det i tillegg kun ett bunnpunkt, og dermed én god løsning.



Figur 4.10: Plott over tykkelsens unikhhet under kanten av substratet (venstre) og helt under substratet (høyre).

I tillegg ble det forsøkt å gjøre ellipsometri på et rent glasssubstrat. Resultatet blir da det samme som for de to punktene med dårlig tilpasning. Det eneste punktet som kan måles med ellipsometri er dermed punktet under kanten av silisiumsubstratet, selv om filmen visuelt er synlig der substratet ikke dekket også. Resultatene tyder også på at Al-F-glutarsyre ved 270 °C har selektiv vekst.

4.3 Hybridfilmenes stabilitet

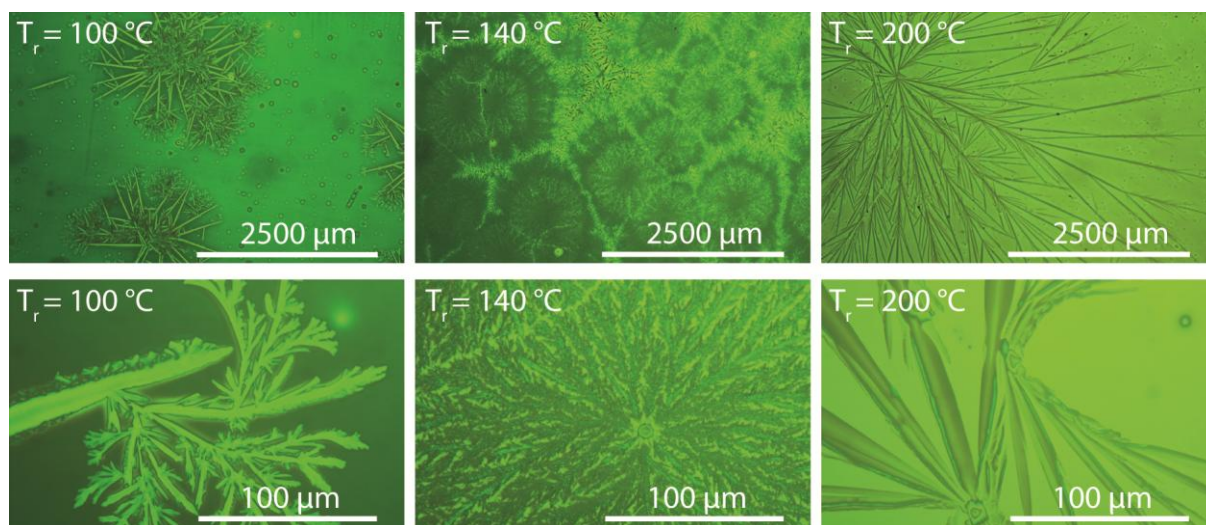
Etter å ha latt filmene ligge en stund ble visse egenskaper målt på nytt, for å kartlegge endringer over tid. Filmene ble i tillegg varmet opp og utsatt for vann.

4.3.1 Endring over tid

4.3.1.1 Krystallinitet

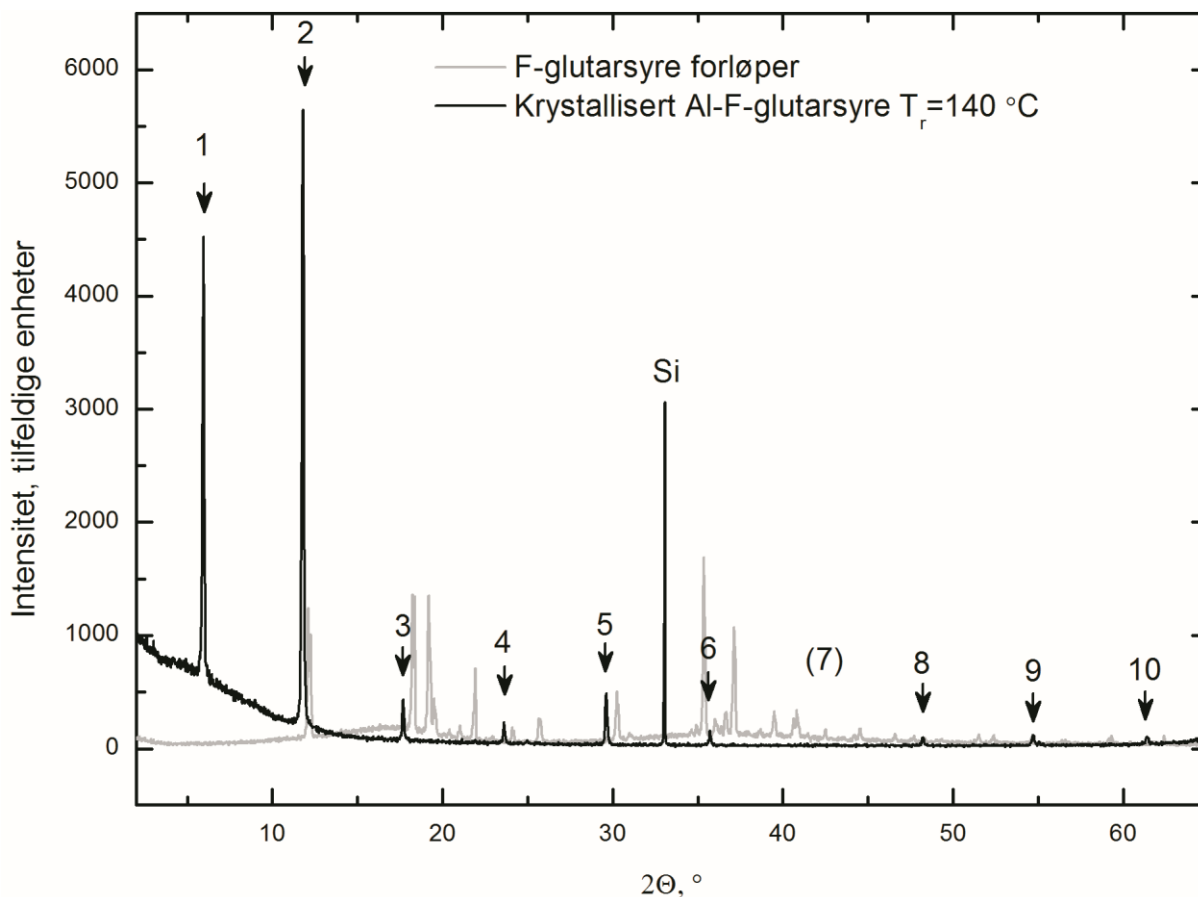
Rett etter avsetting var begge systemene XRD-amorfe. Derfor var det svært overraskende da filmer med Al-F-glutarsyre etter ca. to måneder viste tegn til utkrystallisering. Dette skjedde først med to av prøvene som ble oppbevart i et annet rom enn resten av prøvesettet.

Da resten av settet ble betraktet på nytt etter tre dager, viste også de tegn på krystallisering. Forløpet skjedde i en periode hvor luftfuktigheten opptil 94 % [67]. Mønsteret til utkrystalliseringen så også ut til å være avhengig av avsetningstemperaturen T_r (Figur 4.11).



Figur 4.11: Utkrystallisering av filmer med Al-F-glutarsyre med ulike T_r i refleksjon-lysmikroskop.

De krystallinske filmene viste tydelige diffraksjonstopper i med XRD analyse og intensitetene varierte med mengde utkrystallisert materiale. Diffraksjonsmønsteret til en av filmene, avsatt ved 140 °C er sammenlignet med ren forløper i Figur 4.12). Forløperen og filmen ser ut til å ha sammenfallende toppar flere steder hvilket kunne indikere at forløperen feller ut av filmen. Derimot viser filmen sin første topp ved en lavere vinkel enn hva som er tilfellet for forløperen, så ytterligere effekter må også finne sted.



Figur 4.12 XRD-diffraksjonsmønster av ren forløper og krystallisert Al-F-glutarsyre film.

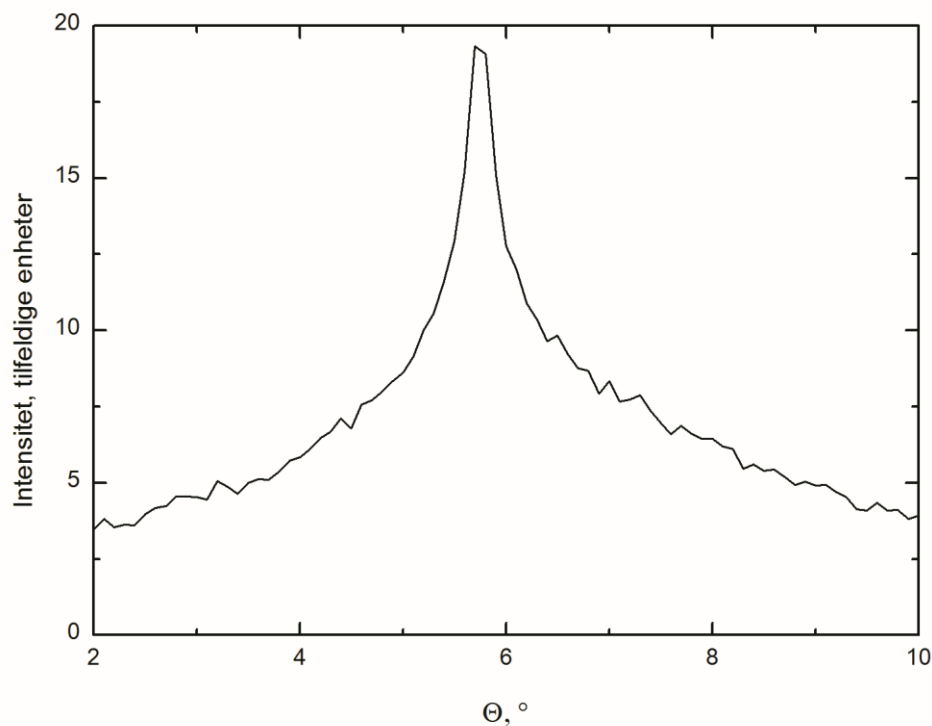
Den første refleksen til filmen er ved $2\Theta = 5,9\text{ }^\circ$, og tilsvarer en d-verdi på $14,9\text{ Å}$. Når d-verdien til denne refleksen deles på et heltall $n=1, 2, 3, \dots, 10$, danner dette en rekke d_1/n . Rekkens verdier er identiske med d-verdien til den n-te refleksen (Tabell 4.3). Ved å følge dette mønsteret blir det imidlertid forventet en refleks ved $2\Theta=41,3\text{ }^\circ$ med en d-verdi på $2,1\text{ Å}$. Denne refleksen er ikke synlig i diffraktogrammet. Alle refleksene viser samlet et mønster av at de er multiple av hverandre. Dette kan tolkes som en meget lagdelt struktur hvor den repeterende enhet er minst $14,9\text{ Å}$.

Tabell 4.3: Topper fra diffraksjon av utkrystallisert film av Al-Al-F-glutarsyre.

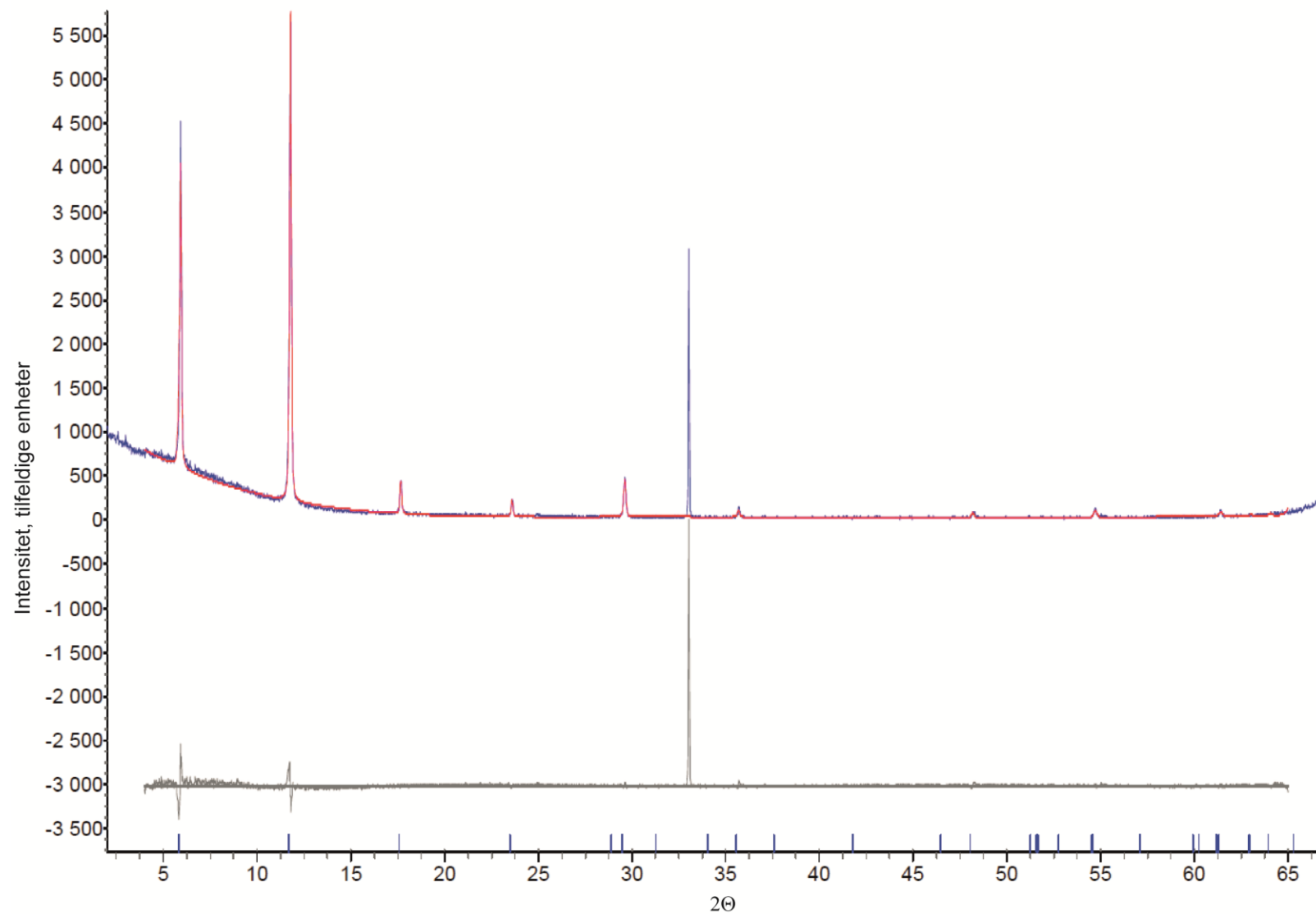
n	1	2	3	4	5	6	(7)	8	9	10
$2\Theta\text{ (}^\circ\text{)}$	5,9	11,8	17,7	23,6	29,2	35,7	-	48,2	54,7	61,4
d (Å)	14,9	7,5	5,0	3,8	3,0	2,5	-	1,9	1,7	1,5
d_1/n	14,9	7,5	5,0	3,7	3,0	2,5	(2,1)	1,9	1,7	1,5

Diffraktogrammet ble også Pawley-tilpasset med en heksagonal romgruppe (Figur 4.14). Selv om tilpasningen i figuren er relativt god, kunne flere løsninger velges som ga omtrent like god tilpasning. I alle løsningene var derimot celleparameteren c lik, mens a og b -parametere kunne variere mye. Derfor kan c bestemmes til være $15,13\text{\AA}$, mens a og b ikke kan fastslås.

Den krystallinske filmen ble også analysert ved XRD-vuggekurve for å undersøke hvor orientert den lagdelte strukturen var i forhold til substratet. Vuggingen ble gjort om den mest intense toppen i Figur 4.12, $2\Theta = 11,8^\circ$, og viser en halvverdibredde på $0,64^\circ$ (Figur 4.13).



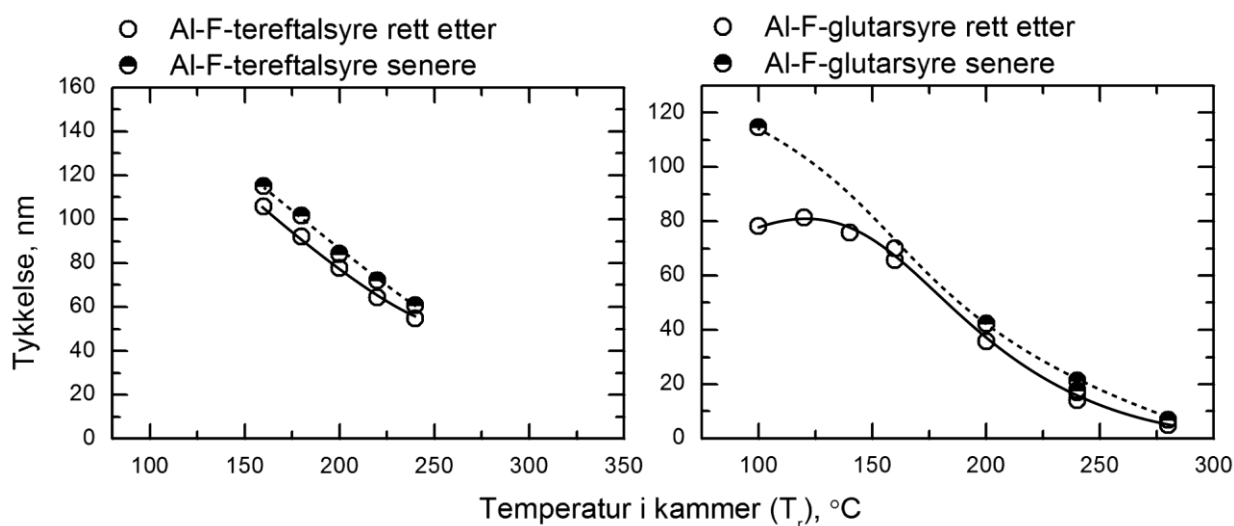
Figur 4.13: XRD-vuggekurve av krystallin film av Al-F-glutarsyre på Si(111). Merk at x-aksen er oppgitt i Θ , ikke 2Θ som tidligere.



Figur 4.14: Pawley-tilpasning av heksagonal romgruppe P6 på diffraksjonsmønsteret av krystallinsk film av Al-F-glutarsyre. Utført av Fredrik Lundvall.

4.3.1.2 Endring i tykkelse

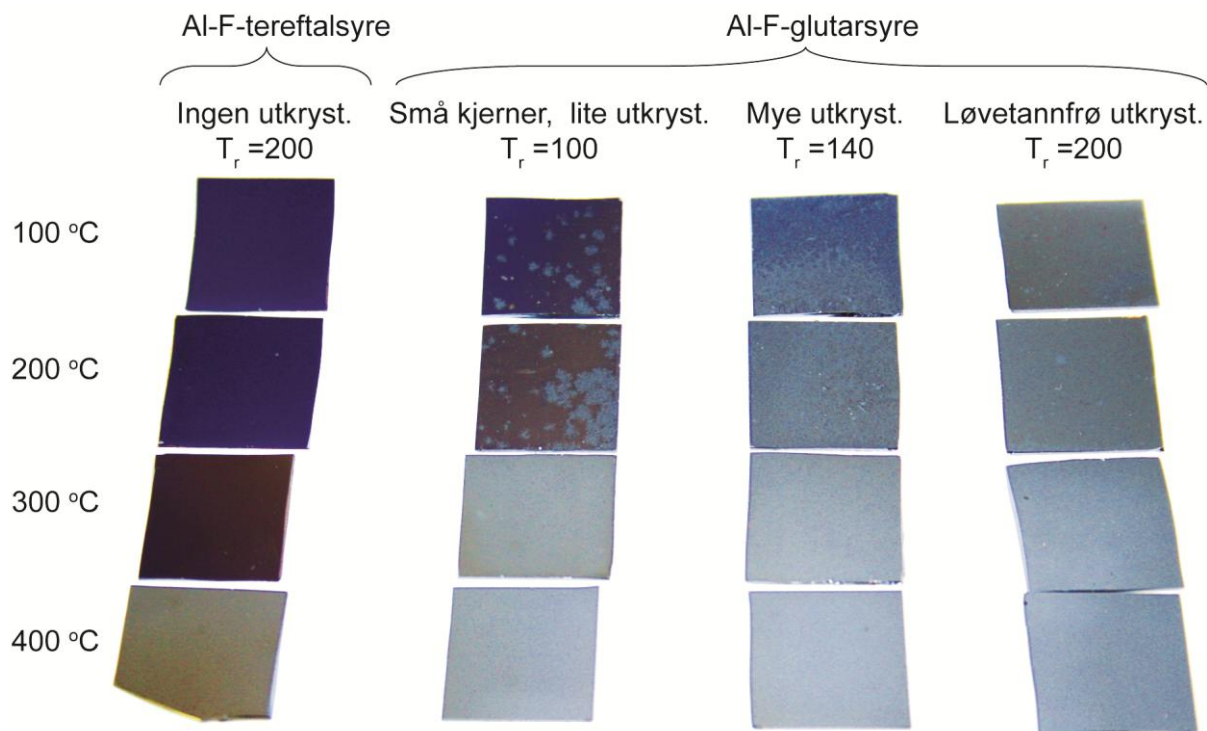
Ved å måle filmene i sett 1 på nytt 4-6 måneder etter avsetning, hadde begge filmtypene økt tykkelsen, se Figur 4.15. Figuren viser for enkelhets skyld kun tykkelsene bak i kammeret. For Al-F-tereftalsyre var økningen i tykkelse mellom 7 og 12% av opprinnelig tykkelse. Filmene med Al-F-glutarsyre var noe vanskeligere å måle, trolig fordi utkrystalliseringen gjorde tilpasningen i ellipsometri problematisk. Derfor mangler disse flere datapunkter. Ut ifra troverdige datapunkter, var økningen på 7-28 % av opprinnelig tykkelse. De to reproduserte filmene ved 240 °C hadde lik økning, på tross av en noe forskjellig opprinnelig tykkelse.



Figur 4.15: Endring i filmtykkelse bak i reaksjonskammeret for Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre etter tid. Målt ved ellipsometri. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

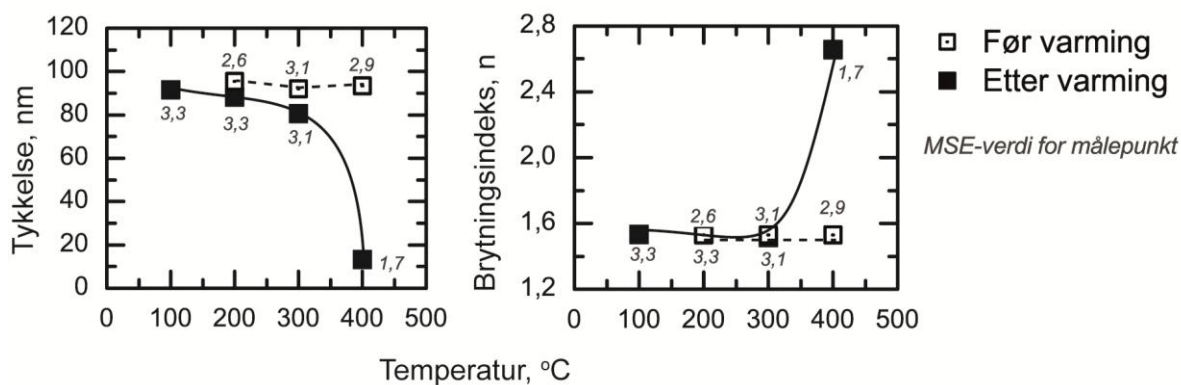
4.3.2 Varmebestandighet

Ved oppvarming av filmer av amorf Al-F-tereftalsyre og krystallinsk Al-F-glutarsyre endret filmene farge, se Figur 4.16. For Al-F-tereftalsyre endret blåfargen seg først til lilla/brun før de ble mer gulbrune. Dette gjaldt også Al-F-glutarsyre avsatt ved 100 °C. For Al-F-glutarsyre avsatt ved 140 °C og 200 °C kunne ikke tilsvarende fargeendring synes, men fargen ble i stedet svakere.



Figur 4.16: Utvalgte filmer av Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre som ble oppvarmet til henholdsvis 100, 200 og 400 °C. Hver prøve er ca 1,5x1,5 cm. Oppvarmingsrate var 0,5 °C/minutt til måltemperaturen var nådd, da ble prøvene holdt der en time før nedkjøling.

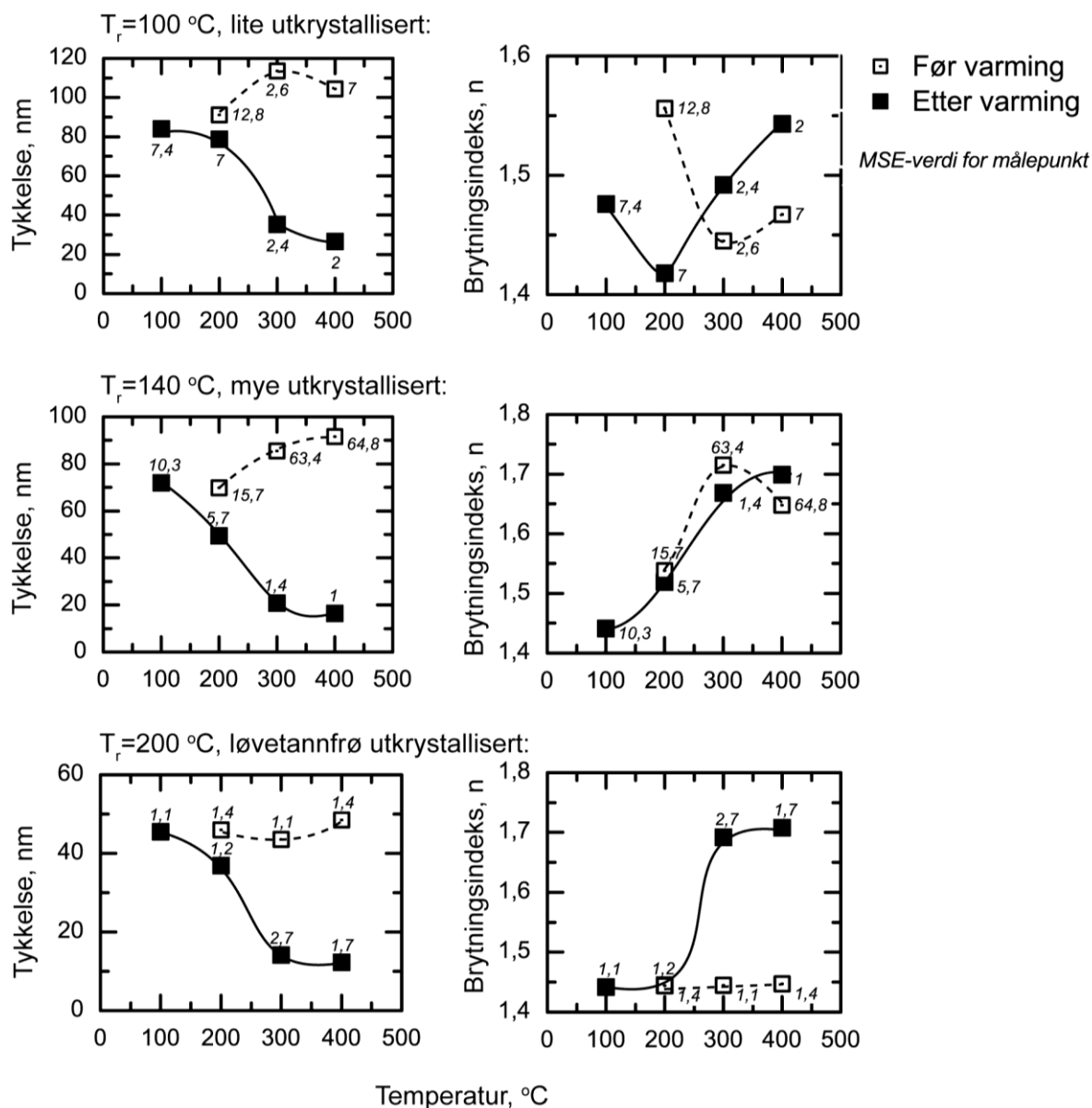
Ved ellipsometri ble det bestemt at film med Al-F-tereftalsyre reduserer tykkelse i liten, men økende grad fram til 300 °C. Ved oppvarming til 400 °C synker tykkelsen drastisk fra 80 nm ved 300 °C til 10 nm. Brytningsindeksen er også stabil fram til 300 °C, hvor den så øker fra 1,59 til 2,6 ved 400 °C.



Figur 4.17: Tykkelse og brytningsindeks av Al-F-tereftalsyre-film, før og etter oppvarming til 100, 200, 300 og 400 °C. Grå skrift i kursiv indikerer MSE i målepunktet. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

4.3 Hybridfilmenes stabilitet

Filmer av krystallisert Al-F-glutarsyre som enda ikke var varmebehandlet hadde ofte høy MSE-feil, se Figur 4.18. Dette har trolig en sammenheng med grad av utkrystallisering – film ved 140 °C har størst MSE-feil. Derfor er også disse målepunktene svært usikre. Det som imidlertid kan sies, er at alle filmene har en reduksjon av tykkelse i større eller mindre grad opp til 200 °C. Fra 200-300 °C reduseres tykkelsen kraftig, men etter dette er ikke reduksjonen like stor. Det ser også ut til at MSE reduseres sammen med tykkelsen.



Figur 4.18: Tykkelse og brytningsindeks for film av Al-F-glutarsyre med forskjellige T_r , før og etter oppvarming til 100, 200, 300 og 400 °C. Grå skrift i kursiv indikerer MSE i målepunktet. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

Når det gjelder brytningsindeksen, ser det ut til å være et fellestrekk at den øker ved høyere temperatur. For film avsatt ved 140 °C ser det ut til at brytningsindeksen er lik før og etter oppvarming, men siden MSE-feil før oppvarming er høy, kan ikke dette fastslås.

Systemet med Al-F-glutarsyre beholdt også sitt krystallinske utseende (Figur 4.16), selv om det ved XRD ble påvist at krystalliniteten forsvant allerede ved 100 °C, se tidligere Figur 4.12.

Tykkelsen på alle filmene som ble varmet opp ble målt på nytt flere ganger etter å ha blitt tatt ut av ovnen. Resultatet av dette viser en antydning til en liten tykkelsesøkning på et par prosent for de fleste filmene, data er gitt i Vedlegg F-1 og Vedlegg F-2.

4.3.3 Stabilitet i vann

Med ellipsometri ble tykkelsen til filmene målt før og etter at en vandrdåpe ble påført (Tabell 4.4). Film med Al-F-tereftalsyre var ikke mulig å tilpasse godt. Visuelt var det imidlertid tydelig at filmen forsvant i stor grad. Derfor er denne verdien satt til 0.

Tabell 4.4: Tykkelse bestemt med ellipsometri av fire forskjellige filmer før og etter påføring av vann. Tilpasningen av Al-F-tereftalsyre etter vann ble ikke god, og er merket med stjerne.

	Før (nm)	Etter (nm)	Δ (nm)
Tereftalsyre	80	81	1
F-tereftalsyre	95	0*	-95
Glutarsyre	76	76	0
Al-F-glutarsyre	78	6	-72

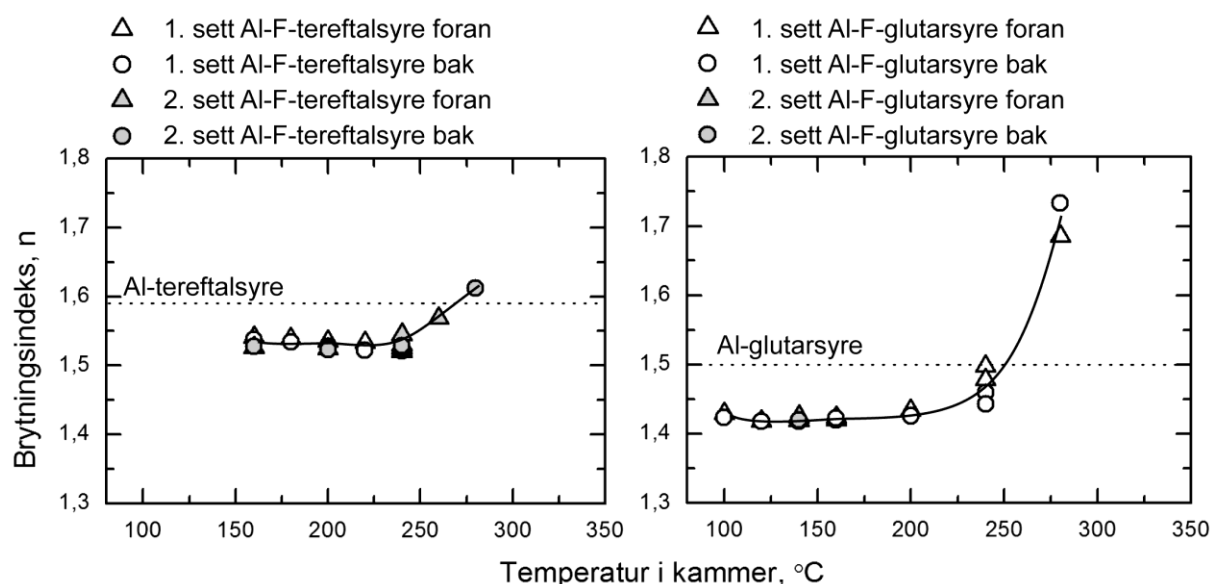
Tabellen viser tydelig at filmer laget med ufluorinerte syrer har tilnærmet ingen endring ved påføring av vann, mens de fluorinerte analogene løses lett i vann.

4.4 Optiske egenskaper til hybridfilmene

I denne seksjonen vil optiske egenskaper som brytningsindeks, UV-absorpsjon og FTIR til de avsatte hybridfilmene presenteres.

4.4.1 Brytningsindeks

Brytningsindeksen ble også bestemt for alle analyser gjort med ellipsometri. Brytningsindeksen gir informasjon om en optiske tettheten til materialet, og endringer i denne reflekterer også endringer i tetthet eller sammensetning av materialet. Den gjennomsnittlige brytningsindeksen for systemene med tereftalsyre, glutarsyre, og deres fluorinerte analoger F-tereftalsyre, og F-glutarsyre var på henholdsvis 1,59, 1,50, 1,53 og 1,42 (Figur 4.19). Til sammenligning var tilsvarende for referansefilmene med Al_2O_3 på 1,64.



Figur 4.19: Brytningsindeks ved 632,8 nm som funksjon av temperatur i reaksjonskammeret for Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

Systemet med Al-F-tereftalsyre viser relativt konstant ved økende temperatur fram til 240 °C, og er lik for reproduksjonene av forsøkene. Ved 260 °C øker brytningsindeksen, hvilket kan indikere at filmen endrer sammensetning mot Al_2O_3 . Samme type forløp gjelder også for avsetting av systemet med Al-F-glutarsyre. Siden filmene har vist en endring i tykkelse etter tid, ble også brytningsindeksen undersøkt. Den endret seg imidlertid ikke Vedlegg E-1.

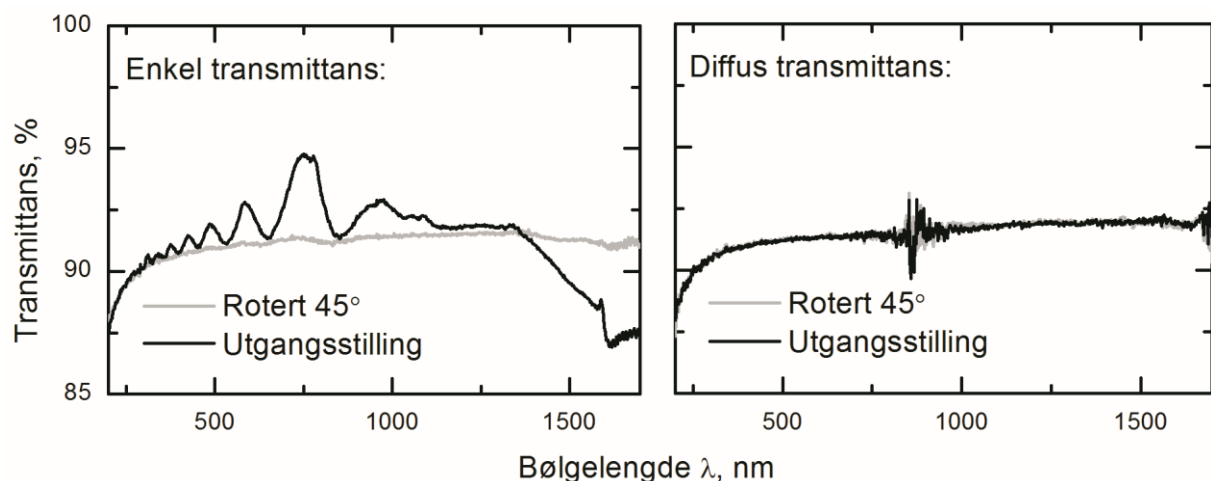
4.4.2 UV-Vis-spektroskopi

I arbeidet med oppgaven ble det oppdaget at krystallinsk kvartssubstrat ga en uventet optisk effekt for målinger i enkel transmittans. Derfor vil disse resultatene bli lagt fram først, etterfulgt av UV-Vis av selve hybridfilmene.

4.4.2.1 Effekter av krystallinsk kvartssubstrat

UV-Vis analyse av filmer avsatt på enkrystaller av kvarts ga ekstra oscillasjoner i området 300-1000 nm, Figur 4.20. Dette kommer trolig av en polariserende effekt til kvartssubstratet og var utilsiktet. Det var mulig å unngå oscillasjonene ved å bruke oppsett med integrerende sfære som også analyserer diffus spredning. I tillegg forsvant absorbansen ved 1300-1700 nm.

Vi fant overraskende at selve utgangsstillingen til kvartsprøven under enkel transmittans også påvirket disse oscillasjonene. Dersom prøvens orientering i fotospektrometeret ble endret, kunne oscillasjonene bli helt borte. Det ble oppdaget at oscillasjonenes amplitude sank dersom prøven ble rotert, til de nådde et minimum ved omtrent 45° i forhold til dens maksimum. Etter dette begynte amplituden å øke igjen.



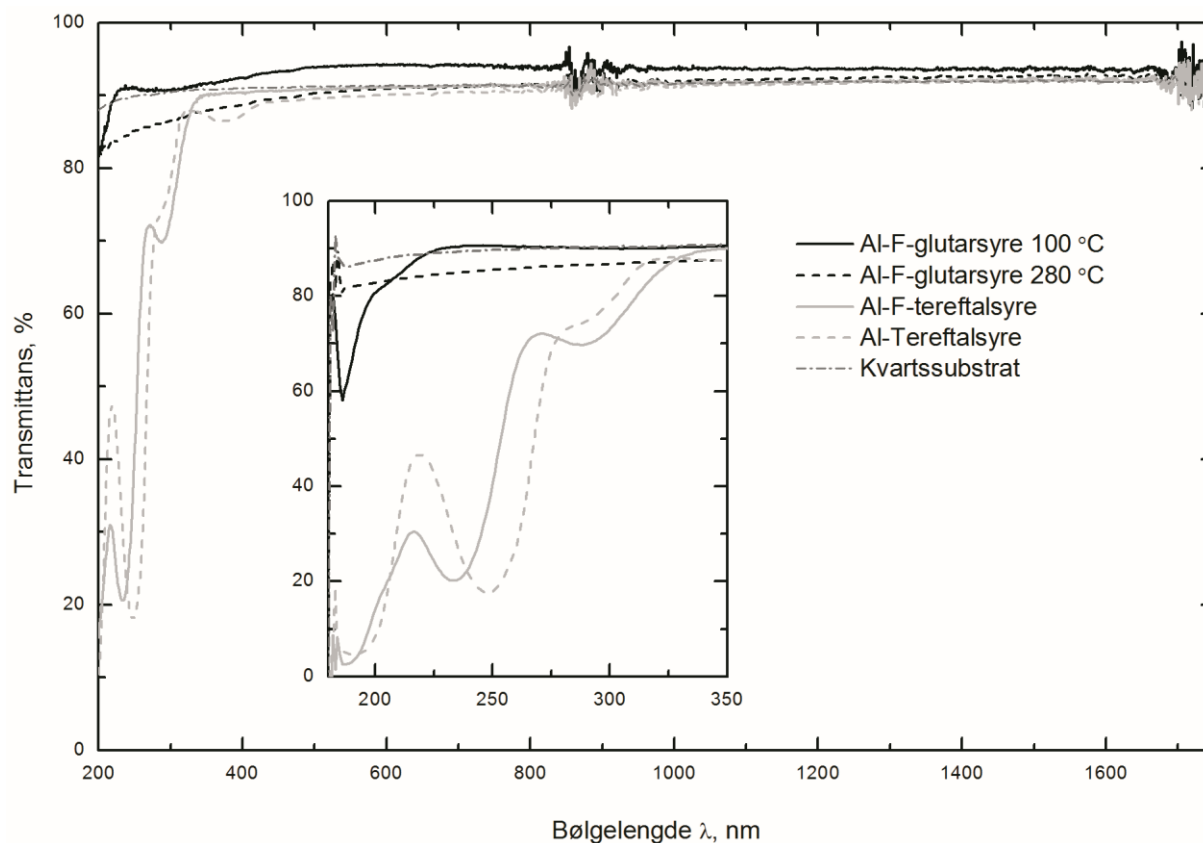
Figur 4.20: UV-Vis på krystallinsk kvarts med enkelt og diffust transmittansoppsett.

En ulempe ved bruk av integrerende sfære er detektorbyttet fra InGaAs til PMT-detektor som ved 850 nm medfører noe støy.

4.4.2.2 UV-absorpsjon av hybridfilmene

Figur 4.21 viser resultatene fra UV-Vis-NIR analyse av filmene basert på fluorinert og ufluorinert Al-tereftalsyre, samt to filmer av systemet basert på Al-F-glutarsyre avsatt ved forskjellig temperatur. Film med Al-tereftalsyre viser absorpsjon ved 193, 248 og 379 nm, samt en antydning til skulder ved 290 nm. Dersom skulderen ikke tas med i betraktningen, har Al-F-tereftalsyre et skift mot kortere bølgelengder sammenlignet med ufluorinert syre. Skiftene er på henholdsvis 4, 15 og 90 nm.

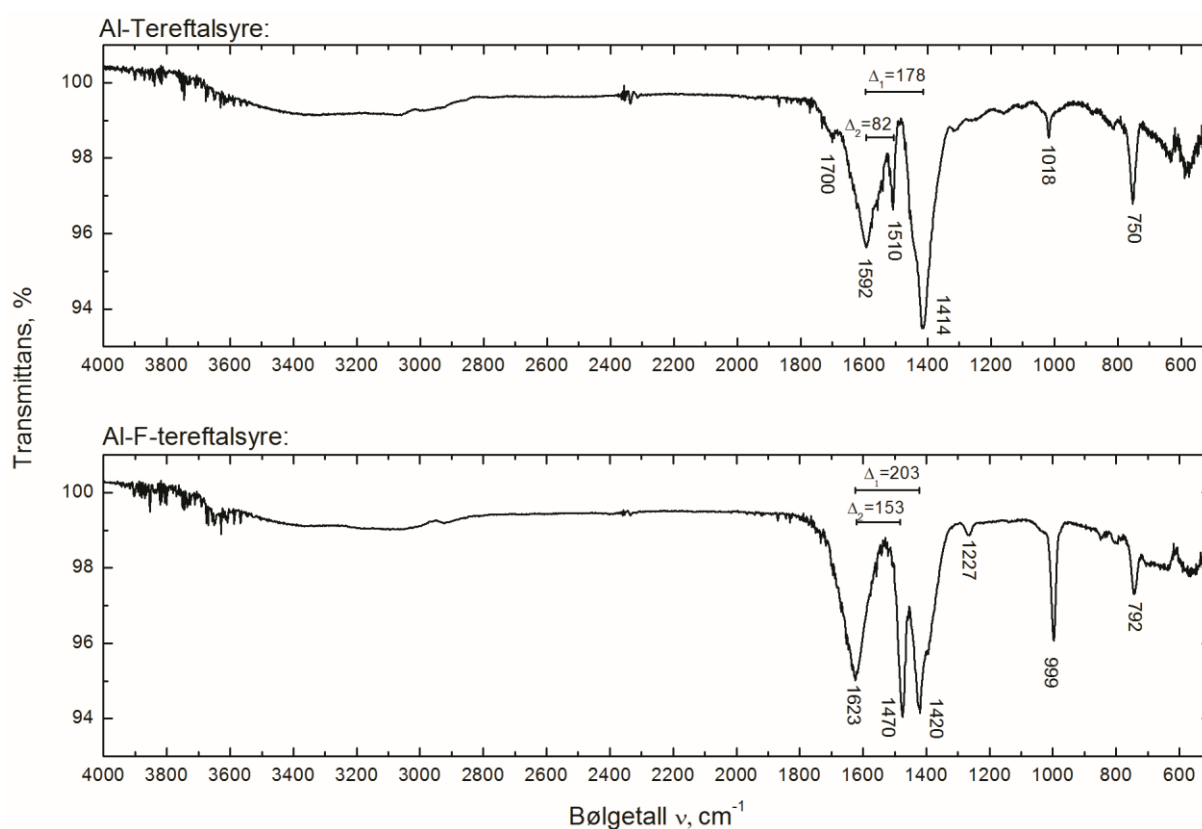
Det kunne dessverre ikke gjøres UV-Vis-NIR analyse på ufluorinert Al-glutarsyre, siden den ene filmen som var laget ikke ble avsatt på kvartssubstrat. Båndet ved 186 nm for Al-F-glutarsyre ved 100 °C er svært spisst. Dette kommer trolig av at detektorens stanser ved 180 nm.



Figur 4.21: Diffus UV-Vis av filmene Al-F-glutarsyre avsatt ved 100 °C og 280 °C, samt fluorinert og ufluorinert Al-tereftalsyre og kvartssubstrat. Innfelling er utført med enkel transmittans for å få med området 180 – 200 nm.

4.4.3 FTIR-spektroskopi

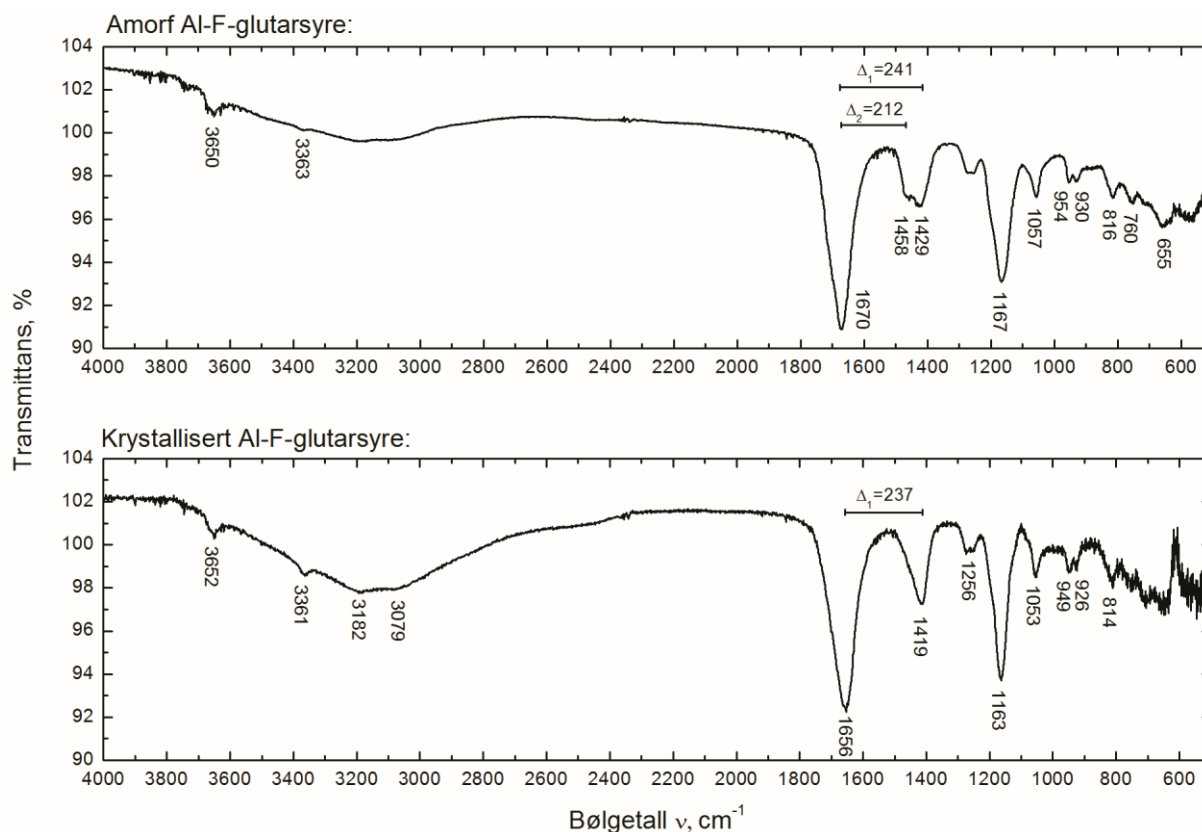
FTIR-analyse av filmene ble utført for å bekrefte at filmene inneholder organiske ligander, samt gi noe informasjon om bindingene i filmene. De to filmene basert på fluorinert og ufluorinert tereftalsyre har flere likheter (Figur 4.22). Området $1200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ har i stor grad samme form, selv om intensiteten på båndene og deres plassering er noe forskjellig. Fluorinering er trolig årsaken, siden området kan inneholde både C-F og C-H strekk. Karboksylat-grupper har ofte et asymmetrisk strekk rundt 1600 cm^{-1} og et symmetrisk strekk rett under 1500 cm^{-1} . Splittingen Δ mellom disse strekkene kan gi informasjon om karboksylatets binding med aluminiumionet. Dette vil bli diskutert i detalj i kapittel 5.4.2.



Figur 4.22: FTIR spektrum av film med Al-tereftalsyre, både fluorinert og ufluorinert. De to prøvene er henholdsvis 64 og 73 nm tykke.

For film med Al-glutarsyre ble det kun gjort én filmavsetning som dessverre ikke var egnet for FTIR analyse. Derfor presenteres kun film med Al-F-glutarsyre. Prøven som vises ble målt et par uker etter avsetning samt etter utkrystallisering. Området $1300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ kan tilegnes forholdsvis C-F, og er så å si likt både for amorf og krystallin prøve. Eventuelle bidrag fra C-H må komme fra TMA, siden F-glutarsyre ikke inneholder denne gruppen. Forskjellen

mellom amorf og krystallinsk prøve blir tydelig ved $3800\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Her viser krystallinsk film lavere transmittans. Området er typisk for O-H-strekk, og viser dermed at krystallinsk film inneholder mer vann enn den amorf filmen [68]. En annen forskjell er området mellom $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Her forandres bånd ved 1458 og 1429 cm^{-1} i amorf film til ett bånd ved 1419 cm^{-1} i krystallinsk prøve.



Figur 4.23: FTIR spektra av Al-F-glutarsyre før og etter utkrystallisering.

4.5 Tykk film av Al-F-glutarsyre

I tillegg til tynne filmer ble det også laget to tykke filmer med Al-F-glutarsyre. Antall sykluser var valgt til 2750^* . En tynnfilm laget i samme periode hadde en vekstrate på $0,65\text{ nm/syklus}$ (sett 2). De tykke filmene ble derfor forventet å være 1788 nm .

For den ene filmen var hensikten å lage nok materiale for å kunne skrape av en eventuell krystallinsk film. Avskrapet/pulveret ville trolig ha en mindre preferert orientering og dermed gi mer informasjon enn tynnfilmene. Av samme grunn ble avsetningen også gjort på XRD-

* Tilsvarende ca. antall sykluser i et QCM-eksperiment. Det var dermed ingen risiko for fortetting av reaktoren under avsetningen av tykk film.

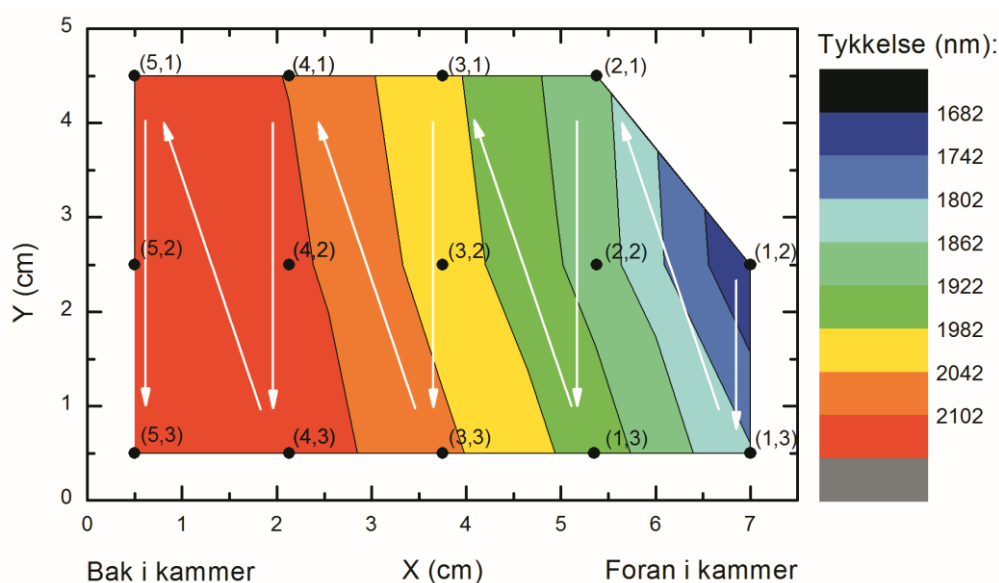
kapillarrør. Den andre tykke prøven ble avsatt på pulver av Si. Hensikten var å unngå preferert orientering i XRD, i tillegg til å undersøke den i NMR.

Siden de tykke filmene ikke viste tegn til utkrystallisering rett etter avsetting, ble det også forsøkt flere metoder for å fremkalle krystallinitet.

4.5.1 Endring i tykkelse og brytningsindeks

En tykk film basert på Al-F-glutarsyre ble undersøkt noe nøyere. Visuelt var filmen relativt jevn, med unntak av område der holdere til kapillarrør hadde vært (Figur 4.26). Fargen på filmen endret seg derimot med tiden. Det ble gjort forsøk på å måle tykkelse ved hjelp av ellipsometri* rett etter avsetting på forskjellige punkter, se Figur 4.24.

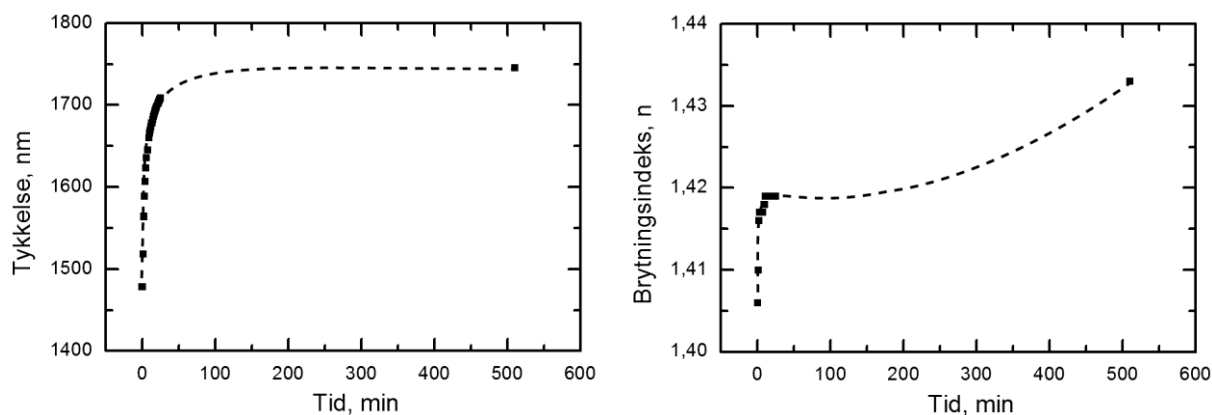
Konturplottet i Figur 4.24 viser tilsynelatende at filmens tykkelse øker lenger bak i kammeret, men filmen var visuelt uten gradienter. Første målepunkt (1,2) ble derfor målt på nytt etter siste punkt (5,3) og viste en økning på 22% fra 1684 nm til 2172 nm, i løpet av kun ti minutter.



Figur 4.24: Konturplott av tykkelse til tykk Al-F-glutarsyrefilm på Si-substratet. Svarte prikker representerer målepunkter, og tilhørende tall kan kobles til måletidspunkt. Hvide piler indikerer rekkefølgen punktene ble målt i.

* Punktene hadde en MSE mellom 2,87 og 8,73 med en enkel Cauchy-modell og et innskrenket modelleringsområde fra 600-900 nm.

Inspirert av resultatene over, ble tykkelsen målt på en alternativ måte for en tilsvarende film. Her ble det samme punktet målt gjentatte ganger uten at prøven ble flyttet på, bortsett fra for det siste målepunktet hvor prøven ble flyttet. Endringer i tykkelse og brytningsindeks fra dette eksperimentet er vist i Figur 4.25.



Figur 4.25: Endring av tykkelse og brytningsindeks til tykk film i løpet av en halvtime, samt etter flere timer. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

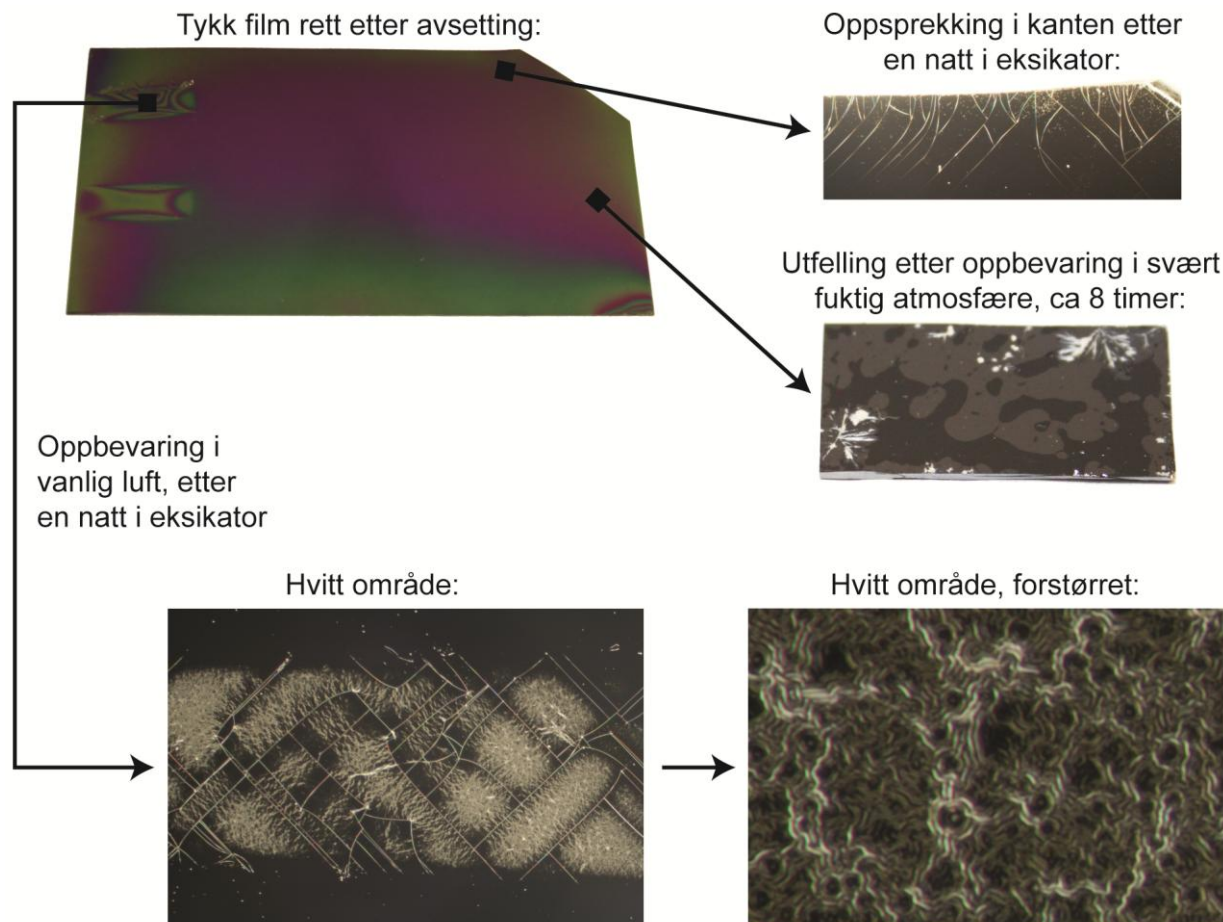
Tykkelsen viser en merkbar økning på 14 % i løpet av en halvtime. Etter dette øker den med ytterligere 2 % i løpet av de neste timene. Brytningsindeksen endret seg også, fra litt under 1,41 til 1,43.

4.5.2 Generelle egenskaper

Den tykke filmen ble opplevd som noe klissete etter at den hadde reagert med luft. Støv festet seg godt på filmen og da kapillarrør belagt med film ble kuttet, var kutteopplevelsen seigere i forhold til rene rør. I tillegg luktet filmen brent etter å ha blitt utsatt for luft en stund.

Selv om filmen så jevn og flat ut rett etter avsetting, ble det etter relativt kort tid oppdaget runde flekker på substratet. Disse kunne ligne på tilsvarende sirkler som ble sett ved krystallisering av tynne filmer. Derfor ble filmen lagt i en eksikator over natten for videre betraktning neste dag.

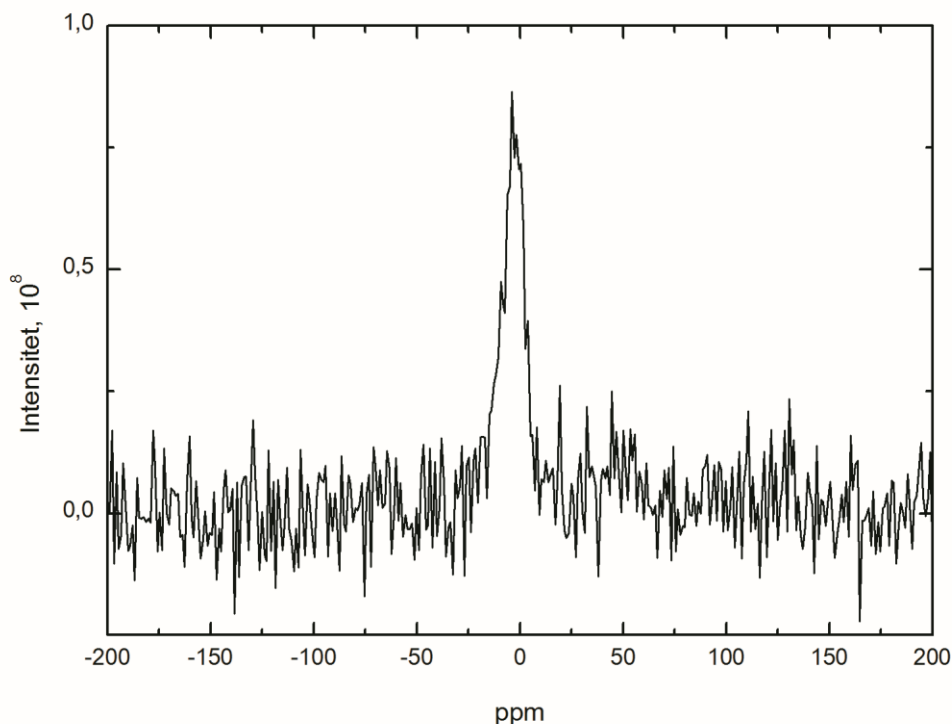
Dagen etter hadde filmen fått flere sprekker, i tillegg til sirklene. Dette var særlig synlig i kantene, se Figur 4.26. For å undersøke filmen i lysmikroskop måtte filmen tas ut av eksikatorens. Da ble området der kapillarholderne hadde stått plutselig hvitt, med rektangulære oppsprekninger. Forstørrelse av det hvite området avslørte en lenkelignende struktur. Etter flere uker i luft ble denne lenkelignende strukturen synlig også ellers i filmen.



Figur 4.26: Tykk film rett etter avsetting, samt lysmikroskopbilder av forskjellige områder, etter forskjellig behandling/tid.

4.5.3 NMR analyse

En tykk film ble også avsatt på silisumpulver for analyse med faststoff ^{27}Al NMR med hensikt å analysere koordinasjonen til Al-ionet i prøven (Figur 4.27). Resultatet viser et kjemisk skift ved 0 ppm som indikerer at Al er oktaedrisk koordinert i prøven. Dersom Al var koordinert tetraedrisk ville det kjemiske skiftet vært ved 55-80 ppm [69].

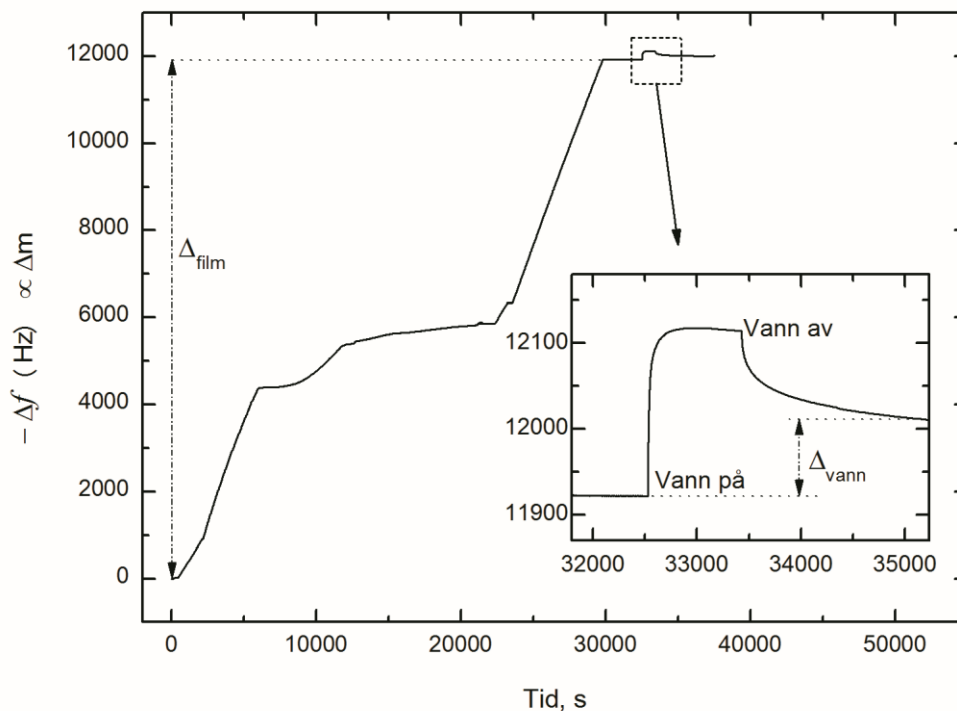


Figur 4.27: ^{27}Al NMR av tykk film av Al-F-glutarsyre avsatt på Si-pulver. Utført av Sissel Jørgensen.

4.5.4 Stabilitet mot fuktighet

Siden de tynne filmene av Al-F-glutarsyre trolig ble krystallinske pga. vann, var det interessant å undersøke den tykke filmens stabilitet mot fuktighet. Dette ble gjort ved å pulse inn vann etter et QCM-eksperiment ved 140 °C, i tillegg til å legge vanlig avsatt film i en lukket beholder med et vannbeger. Resultatene av dette vil bli presentert i det følgende.

Antall sykluser for den tykke filmen tilsvarer omtrent antall sykluser som blir avsatt i et QCM-eksperiment, men inneholder imidlertid Al_2O_3 og ikke-ideelle hybridbolker. Derfor vil ikke den filmen som avsettes under QCM være homogen slik en tykk film fra vanlig avsetning vil være. Ved å pulse inn vann over en periode på 15 minutter øker massen raskt før utslaget flater ut (Figur 4.28). Da vannet stenges desorberer flere vannmolekyler og massen synker. Den totale frekvensøkningen som følge av reaksjon med filmen er derfor $\Delta_{\text{vann}} = -89 \text{ Hz}$. Dette utgjør kun 0,7 % av den totale frekvensendringen under QCM-eksperimentet, $\Delta_{\text{film}} = -11921 \text{ Hz}$. Å repetere dette forsøket med en homogen film og å kjøle ned reaktoren før vannepulsen hadde vært interessant, men kunne ikke gjøres på grunn av tidsmangel.

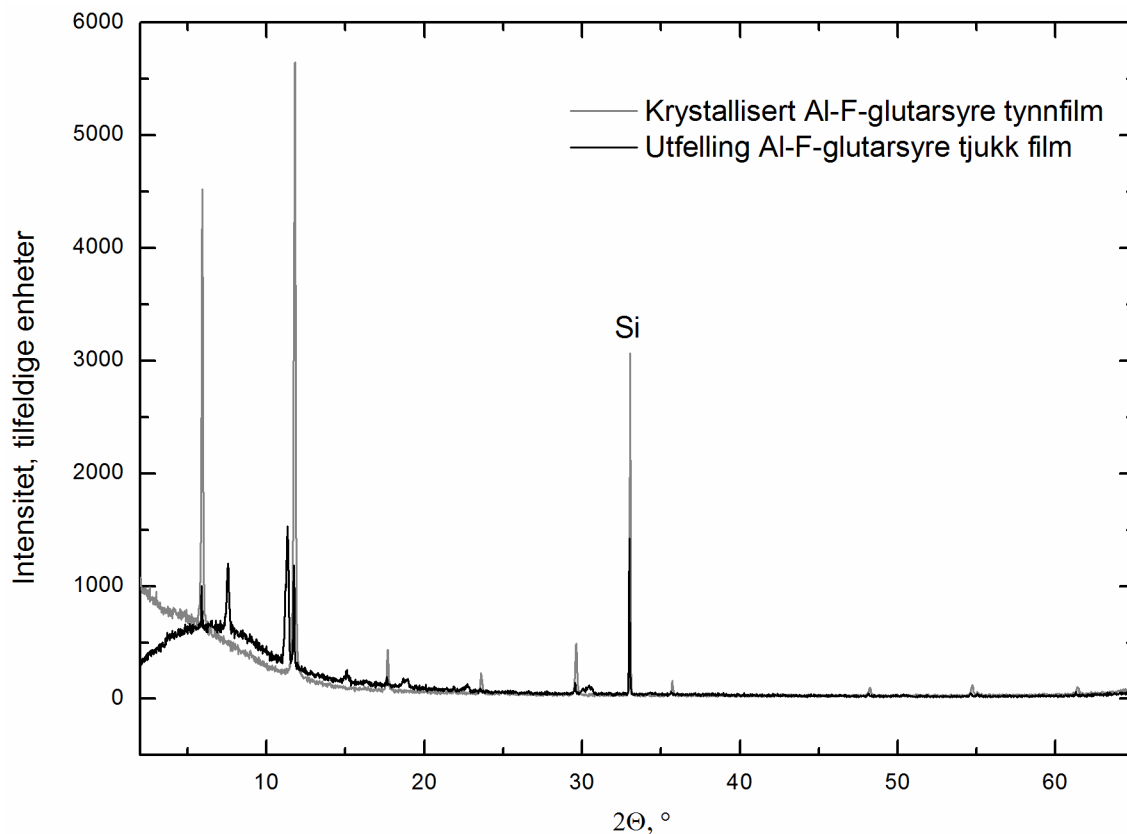


Figur 4.28: Rådataplott av QCM-eksperiment ved 140 °C, hvor vann blir ført inn i 15 min etter hovedforsøket.

Som et forsøk i å fremkalle krystallinitet i den krystallinske filmen ble filmen lagt i en lukket beholder sammen med et vannbeger ved romtemperatur. Etter ca. 8 timer så filmen ut til å ha løst seg helt opp og felt ut noen hvite krystaller på substratet (Figur 4.26). I tillegg var det områder som så våte ut, men som var helt harde da de ble tatt på.

XRD av substratet med utfellingen viste noen reflekser som var identiske med krystallisert tynnfilm vist tidligere. Diffraksjonsmønsteret viste i tillegg noen ekstra reflekser som tilsynelatende er adskilt med konstant avstand, Figur 4.29.

Oversikt over refleksene fra utfellingen er vist i (Tabell 4.5). Refleksene som samsvarer godt med krystallinsk tynnfilm er merket med stjerne. Refleks for tynnfilm ved $2\Theta = 23,6^\circ$ kan så vidt anes også for tykk utfelling, men er så svak at den ikke er tatt med i tabellen. Dette gjelder også refleksene etter Si ved $2\Theta = 33,0^\circ$ – utfellingen har antydning til reflekser på samme posisjon som tynnfilm, men intensiteten er veldig svak og tas derfor ikke med i tabellen.



Figur 4.29: XRD av krystallutfelling på Si-substrat som ble felt ut etter å ha blitt utsatt for svært fuktig atmosfære.

Tabell 4.5: d- verdier til topper fra XRD av utfelling. Reflekser merket med stjerne finnes også i utkrystallisert tynnfilm.

#	1*	2	3	4*	5	6*	7	8	9	10*	11
2θ (°)	5,9	7,6	11,3	11,8	15,1	17,6	18,7	19,0	22,7	29,6	30,4
d (Å)	15,0	11,7	7,8	7,5	5,9	5,0	4,7	4,7	3,9	3,0	2,9

Dersom de ekstra refleksene trekkes ut for seg selv, Tabell 4.6, blir det tydeligere at avstanden mellom hver av toppene er omtrent $2\theta = 3,8^\circ$. Sammenhengen mellom toppene blir enda tydeligere dersom en setter inn en topp med dobbel d-verdi av topp #2. Dersom de reelle toppene deles på denne fiktive toppen, er de påfølgende toppene tydelige multipler av denne innsatte toppen. For at dette skal stemme for topp #11, er det imidlertid nødt til å være en topp ved $2\theta = 26,6^\circ$ som ikke synes.

Tabell 4.6: Serie av topper som kun er tilstede i utfelling.

#	<i>Innsatt</i>	2	3	5	7	8	9		11
n	1	2	3	4	5	5	6	7	8
2Θ (°)		7,6	11,3	15,1	18,7	19,0	22,7	26,6	30,4
d (Å)	23,4	11,7	7,8	5,9	4,7	4,7	3,9		2,9
d₁/n	23,4	11,7	7,8	5,9	4,7	4,7	3,9	3,4	2,9

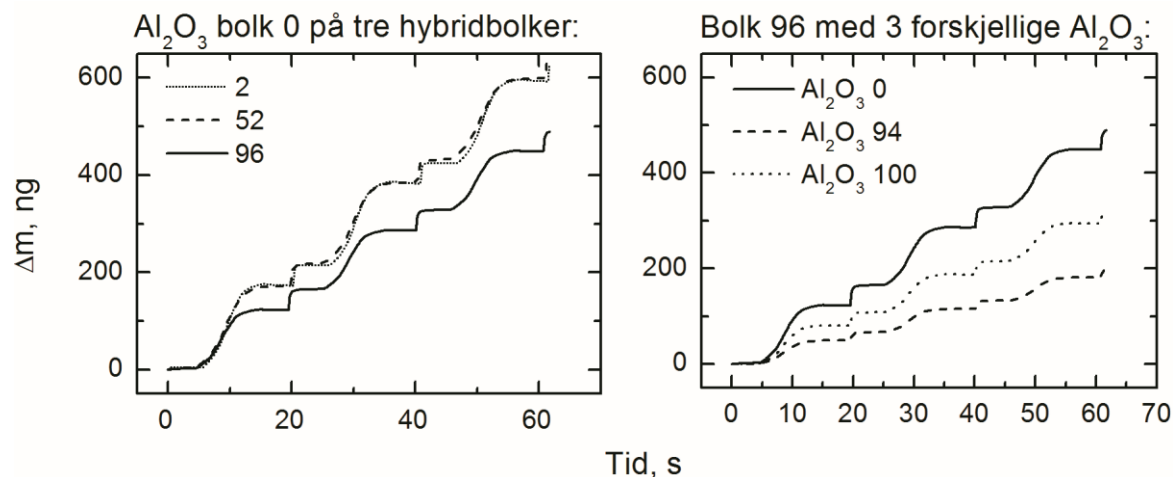
4.6 Kalibrering av QCM-kvartskrystall

Dataene fra QCM-analyse viser kun endring i frekvens og ikke masse. Som nevnt i introduksjonen er det mulig å konvertere dette til masse ved bruk av Sauerby ligningen (kapittel 2.3.1.1). Ligningen tar for seg et ideelt tilfelle samt at krystallen ikke endrer følsomhet gjennom forløpet, hvilket kan skje dersom filmen endrer ruhet under en avsetning. Vi har derfor valgt å innføre sekvenser med avsetning av Al_2O_3 som standard for kalibrering av følsomheten til de brukte sensorene. Kalibrering av Al-F-tereftalsyre ved 160 °C vil her presenteres.

Kalibreringsfaktoren for den første bolken med Al_2O_3 ble ved metoden i kapittel 2.3.1.3 bestemt til å være $m_f[0] = -5,07 \cdot 10^{-9}$ g/Hz. I QCM-eksperimentet hadde hybridbolk 2, 52 og 96 identiske parametere som vanlig filmavsetning av Al-F-glutarsyre ved 160 °C. Derfor ble disse bolkene valgt til å kalibreres, for å kunne sammenligne vekstratene. Ved å bruke kalibreringsfaktoren på de tre bolkene ble $m_{\text{sykl}}=210, 214$ og 163 ng/syklus. Bolk 2 og 52 har altså 4 ng forskjell per syklus, selv om de er relativt langt unna hverandre i tid. Dersom hybridfilmen har en tetthet på $2,6 \text{ g/cm}^3$ * tilsvarende dette en vekstrate på 0,53, 0,54 og 0,41 nm/syklus.

Figur 4.30 (venstre) viser et gjennomsnittsplott av de tre hybridbolkene, med $m_f[0]$ som referanse. Figuren bekrefter at bolke 2 og 52 er like, og har høyere vekst enn bolke 96. Selv om veksten er lavere for bolke 96, har den imidlertid lik form som de andre. Det vil si at metningen inntreffer omtrent likt i de tre bolkene.

* Se kapittel 3.2.2.2 for valg av tetthet.



Figur 4.30: Gjennomsnittsplott fra QCM av Al-F-tereftalsyre ved 160 °C.

Venstre: m_f fra Al_2O_3 bolk 0 på de tre hybridbolkene 2, 52 og 96.

Høyre: m_f fra Al_2O_3 bolk 0, 94 og 100 på hybridbolk 96.

I venstre og høyre del er heltrukket linje lik (m_f fra Al_2O_3 bolk 0 brukt på hybridbolk 96).

I resultatfilen ble det oppdaget at Al_2O_3 -referansene i bolk 94 og 100 hadde noe forskjellig stigningstall fra bolk 0. Deres metningsforløp kan finnes i Vedlegg G-1. Derfor var det interessant å se i hvilken grad dette påvirket kalibreringen av en hybridbolk. Siden hybridbolk 96 lå midt imellom referansebolk 94 og 100 ble denne valgt. Resultatene kan sees til høyre i Figur 4.30. Masseendringen påvirkes i stor grad av hva slags referansebolk som brukes. Selv bolk 94 og 100 som er nærme hverandre gir en stor forskjell. Referansebolk 94 gir en vekst på 66 ng/syklus, tilsvarende 0,17 nm/syklus. Dersom referansebolk 100 brukes er veksten høyere, 107 ng/syklus. Dette tilsvarer en vekstrate på 0,27 nm/syklus. Utover i eksperimentet synker altså vekstraten, før den stiger igjen.

Kapittel 5: Diskusjon

Arbeidet med oppgaven har resultert i en mengde observasjoner og resultater. Enklere resultater er allerede diskutert i kapittel 4 hvor de ble introdusert. Vi vil med dette kapitlet prøve å sette resultatene i en større sammenheng.

5.1 Forløpernes egenskaper

Dekomponeringstemperaturen til F-tereftalsyre ble bestemt til omtrent 575 °C (Kapittel 4.1). Det er relativt høyt sammenlignet med opplysninger fra produsenten som oppgir at materialet dekomponerer ved 275-277 °C [70]. Det mistenkes at produsenten heller har oppgitt smeltetemperatur som dekomponeringstemperatur. Det er mer troverdig, da aromatiske forbindelser ofte forventes å være relativt termisk stabile på grunn av molekylets π -bindinger.

Sammenlignet med de ufluorinerte analogene viser TGA at de fluorholdige forbindelsene har lavere sublimering. Dette er som forventet siden de fluorinerte forbindelsene har lavere polaritet og færre vekselvirkninger mellom molekylene [42].

5.2 Vekst av hybridfilmene

5.2.1 Pulse og renseparametere ved QCM

Som nevnt i kapittel 2.3.1 er QCM-analysen svært følsom for andre påvirkninger enn ren endring i masse. Ettersom film avsettes underveis i forsøket vil overflaten endres. Dette gjelder spesielt for QCM-forsøk som baserer seg på multiplott siden flere av forsøkene skjer under betingelser som klart ikke viser ALD-vekst. Dette kan føre til at filmen på kvartskrystallene blir mer ru eller porøs enn det en vanlig avsatt tynnfilm vil være. Pulse- og rensetidene som undersøkes kan dermed bli påvirket. Særlig gjelder dette undersøkelsene av rensetidene, da disse undersøkes til sist. Dersom allerede avsatt film har blitt porøs, kan dette forklare masseøkningen under renseperiodene som sees ved flere temperaturer i multiplottene. Her vil N₂-gass kunne absorberes i filmen, dersom systemene i oppgaven har ”puste”-egenskaper slik flere MOF-materialer har [30]. Om dette er reelt, bør imidlertid undersøkes nærmere før en eventuell konklusjon. Uansett, siden langplottene utføres tidlig i eksperimentet vil disse i hovedsak være grunnlag for diskusjonen videre.

5.2.1.1 F-tereftalsyre

Langplottet av QCM for Al-F-tereftalsyre antyder at metning av syre er tregere ved 160 °C enn ved 180 °C (Figur 4.3). Dette vises også for multiplottet. En årsak kan være at syren ved 180 °C har nok termisk energi til å overkomme kinetiske hindringer eller aktiveringsenergier. Å øke temperaturen til 200 °C gir i multiplottet antydning til metning ved omtrent samme tidspunkt som 180 °C, før massen øker kraftig ved lengre pulser. Langplottet tyder kun på at overflaten ikke går i fullstendig metning, eventuelt at syren har tilstrekkelig mulighet til å polymerisere. Tegn til en slik polymerisering ble vist i kapittel 4.2.3 og diskuteres videre i kapittel 4.2.3.1. En mer sannsynlig forklaring kan være at akkurat for dette eksperimentet ved 200 °C var forløpertemperatur for F-tereftalsyre 5 °C lavere enn de andre QCM-eksperimentene. Dermed kan mindre forløper per tid ha blitt ført inn i kammeret, og overflaten bruker da lengre tid på å mettes.

QCM-multiplott analyse av Al-F-tereftalsyre avsatt ved 200 °C viste et spesielt interessant fenomen av tegn til etsing av TMA (Figur 4.2). Forsøket er gjort to uavhengige ganger og effekten er reproducerbar. Fram til 0,2s TMA puls økte massen til filmen, men etter dette ble massen redusert tilsvarende det som ble avsatt før den flater ut ved 0.4 s. Det er tydelig etsningen ikke starter før konsentrasjonen av TMA er tilstrekkelig. En noe lignende etsemetode ble vist i Kleppers arbeid med lineær Al-glutarsyre og TMA [3]. Forslaget var der at flyktige forbindelser ble dannet ved en viss støkiometri.

5.2.1.2 F-glutarsyre

Også for avsetning av Al-F-glutarsyre ser det ut til at lav temperatur, 120 °C, kan føre til treg metning av syre (Figur 4.5). Metningen går igjen raskere ved 140 °C. Selv om avsetning ved 140 °C ble utført etter en overhaling av reaktoren, har vanlig filmavsetning ved 120 °C (sett 1) og film ved 140 °C (sett 2) omtrent lik vekstrate målt med ellipsometri (Figur 4.7). Selv om totalutslaget i de to QCM-eksperimentene ikke kan sammenlignes uten å kalibreres, burde allikevel forløpet i masseendring vært likere for de to temperaturene. Det var dessverre ikke mulig å kalibrere resultatet grunnet trolig problemer med vannventilen.

For avsetning ved høyere temperatur, 270 °C, var responsen jevnt over treg i tillegg til at massen i renseperioden blir mindre enn utgangspunktet var ved puls av TMA. Vanlig filmavsetning ved en litt høyere temperatur, 280 °C, viste selektiv vekst på ulike overflater, da glass ble dekket men ikke silisium (Figur 4.9). Det kan tenkes at spor av en slik effekt er en

årsak til den ikke-ideelle veksten i langplottet. Det er imidlertid mest sannsynlig at dette QCM-eksperimentet er for nærme maksimal temperatur hvor QCM bør benyttes.

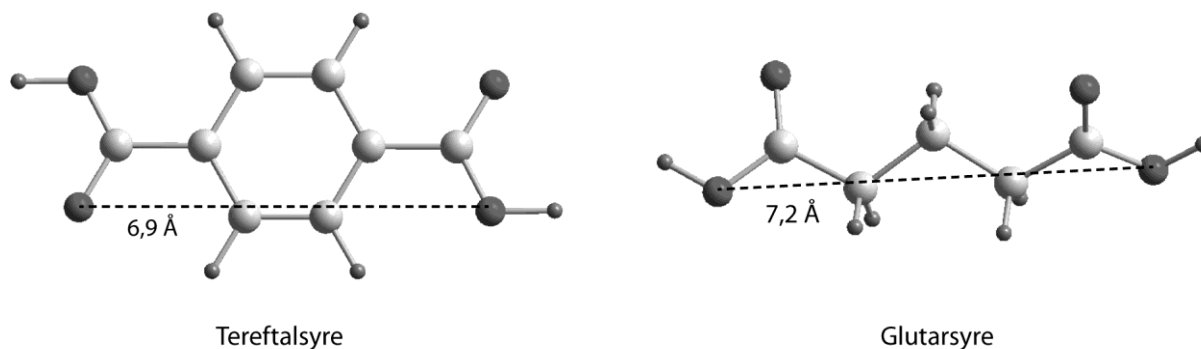
5.2.2 ALD-vindu

QCM-analyse av Al-F-tereftalsyre indikerer at parametere brukt for vanlig filmavsetting (Tabell 3.1) burde være tilstrekkelig til å gi karakteristisk ALD-vekst ved 160 og 180 °C. Derimot viser målinger av tykkelsesgradienter at veksten ikke har vært fullstendig ideell ved at tykkelsen avtar merkbart bakover i reaksjonskammeret. En slik avtagende filmtykkelse gjelder også for filmer av Al-F-glutarsyre (Figur 4.6). Parameterne i sett 1 valgt ut fra erfaring da resultatene fra QCM-analysen ikke ga entydige parametere for 120 og 270 °C. Ikke-optimale valg av parametere kunne ha vært en årsak til tykkelsesforskjellene, men, ved reproduksjon med sett 2 var imidlertid filmene helt uten gradienter (Figur 4.7). Ideell vekst ble også påvist med QCM-analyse ved 140 °C gjort i samme tidsperiode. Vi har ikke klart å bestemme faktorene som ledet til ikke-ideell vekst i det første settet med prøver. Problemene må så ha blitt reparert ved overhaling av reaktoren mellom sett 1 og 2. Jevnere vekst ble også sett da filmene med Al-F-tereftalsyre ble reprodusert (Figur 4.7).

På tross av ulik vekst er brytningsindeksen til de to systemene lik foran og bak (Figur 4.19). Brytningsindeksen er også lik for første og andre sett av begge systemene. Dette indikerer at materialet som er avsatt er likt, selv om veksten ikke alltid er ideell. For ALD-vindu i Figur 4.6 har de fluorinerte systemene større tykkelsesforskjeller enn de tilsvarende ufluorinerte analoger. Dette kommer nok av at disse systemene var optimalisert av Klepper i ref. [2] og [3].

Krystallstrukturen til ren tereftalsyre og glutarsyre er rapportert i Cambridge Structural Database (Figur 5.1), mens tilsvarende er ikke rapportert for de fluorinerte forløperne. Uansett er likheten så stor at Figur 5.1 vil brukes for begge systemene. For videre diskusjon må imidlertid avstanden Al-O ≈ 2 Å legges til*. Lengden av Al og syrene er dermed omtrent 9 Å.

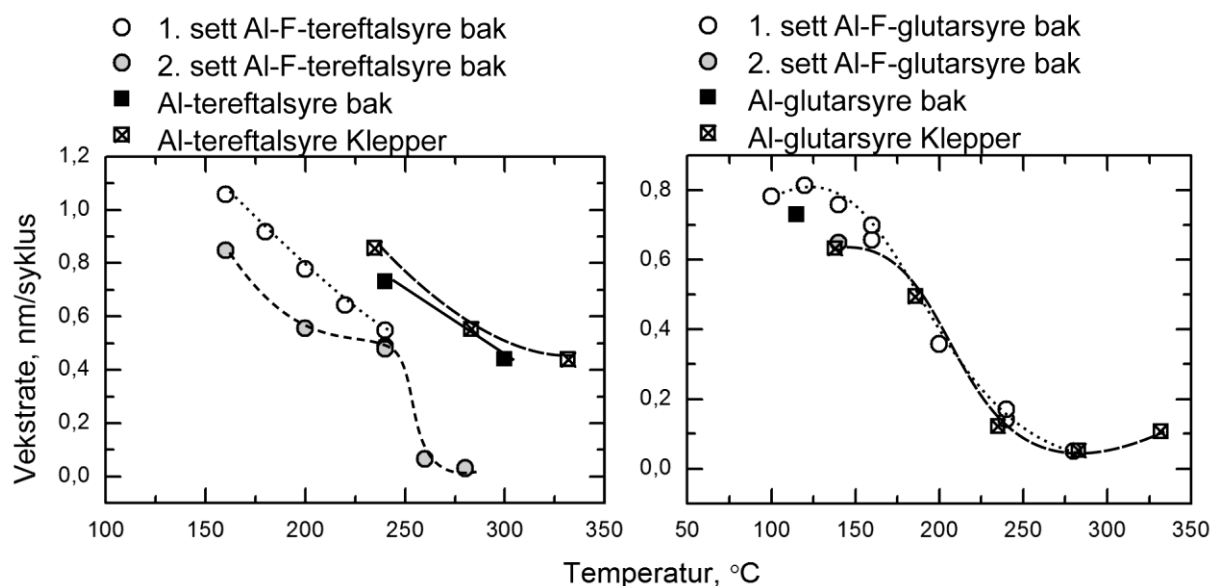
* I MIL-53 er avstanden Al-O 1,82-2,00 Å med oktaedrisk koordinasjon [30].



Figur 5.1: Struktur og dimensjon til ufluorinerte forløpere fra Cambridge Structural Database.

For videre diskusjon og sammenligning kan det være nyttig å samle resultatene fra dette arbeidet og Kleppers resultater (Figur 5.2). Sett nummer to av Al-F-tereftalsyre viser en vekstrate på omtrent 0,5 nm/syklus i ALD-vinduet mellom 200 og 240 °C. Fra Kleppers arbeid på Al-tereftalsyre er det en antydning til et ALD-vindu ved 300-340 °C, med noe lavere vekstrate, 0,45 nm/syklus. Begge vekstratene er under lengden av Al og syren på ca. 9 Å (Figur 5.1 og referanse [30]), og tilsvarer en vinkel på henholdsvis 34 ° og 30 ° med overflaten.

Filmene med ufluorinert Al-glutarsyre laget i denne oppgaven viser tilsvarende vekstrate som rapportert fra Klepper selv om målemetodene er noe forskjellig. Sett nummer 1 med Al-F-glutarsyre har et ALD-vindu fra 100-150 °C hvor vekstraten er ca 0,8 nm/syklus (Figur 5.2). Det andre settet har en mer ideell ALD-vekst med vekstrate 0,65 nm/syklus. Også disse har en noe lavere vekstrate sammenlignet med lengden av en ufluorinert glutarsyre og Al-O (Figur 5.1 og ref. [30]). Lengden av syre og Al danner i de to settene en vinkel med overflaten på henholdsvis 62 ° og 46 °. Ved å sammenligne fluorinerte filmer med ufluorinerte filmer fra Klepper, ser veksten ut til å følge omtrent samme forløp fra 170 °C. Veksten til fluorinert Al-glutarsyre ser ut til å være høyere ved lavere temperaturer. Rundt 200 °C avtar vekstraten for både fluorinert og ufluorinert Al-glutarsyre.

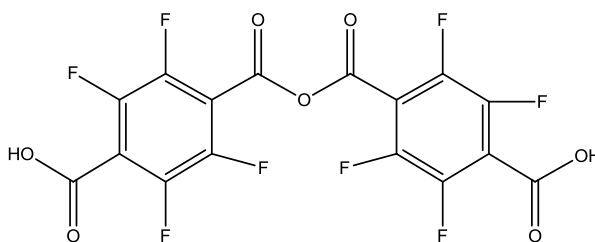


Figur 5.2: Oppsummering av første og andre sett laget av fluorinerte forløpere. Resultater av de ufluorinerte filmene er også inkludert, samt resultater fra Klepper [2, 3]. Veiledningslinjer er påført i etterkant.

Veksten i ALD-vinduet for de fluorinerte filmene er noe høyere enn de ufluorinerte. Muligens er de fluorinerte forbindelsene noe lengre på grunn av fluoratomenes størrelse. I tillegg er de fluorinerte molekylene merkbart stivere på grunn av frastøting av ledige elektronpar i fluoratomene. De fluorinerte forløperne vil sannsynlig stå mer normalt på overflaten enn de ufluorinerte og lede til tykkere film.

5.2.3 Tegn til polymerisering av F-tereftalsyre

Utgangspunktet for ideen om at F-tereftalsyre kunne polymerisere kom fra en bolk i QCM-analyse ved 200 °C der kun syre ble pulset (Figur 4.8 venstre). Dersom syregruppene i to forskjellige molekyler reagerer med hverandre, kan det skje en kondensasjonsreaksjon hvor vann blir spaltet av. Produktet blir et poly-F-tereftalsyreanhydrid, se eksempel i Figur 5.3.



Figur 5.3: Eksempel på et poly-F-tereftalsyreanhydrid bestående av to F-tereftalsyrer.

Masseøkningen i QCM-analysen ved 200 °C viste seg ved grundigere undersøkelser å være i samme størrelsesorden som masseøkningen i flere av pausebolkene. Derfor er ikke grunnlaget for ideen om polymerisering signifikant. Selv om frekvenssvingningene passer perfekt overens med puls av syre og rens, er det trolig heller en effekt av trykk og temperaturendringer (Figur 4.8 venstre).

Det er derfor merkelig at QCM-analyse ved 180 °C viser tydelig frekvensøkning ved pulsing av bare F-tereftalsyre. På grunn av F-tereftalsyrens størrelse og mangel på massereduksjon i påfølgende rens, er det ikke sannsynlig at den absorberer inn i filmen. Formen på pulsebolken av F-tereftalsyre kan imidlertid antyde at masseøkningen kommer av at det tar ekstra lang tid å mette overflaten. Tidligere i QCM-eksperimentet er det imidlertid vist at syren metter overflaten svært godt etter 2,5s (Figur 4.3). Forløpere som reagerer med seg selv er ideelt sett ikke gunstige for filmavsetning i ALD. Derfor bør dette fenomenet undersøkes ytterligere i videre arbeid.

5.2.4 Selektiv vekst av Al-F-glutarsyre på glass

For avsetning av Al-F-glutarsyre ved 280 °C ble det som nevnt i kapittel 0 vist selektiv vekst på glass og ikke på Si. Ellipsometri ble brukt til å bestemme tykkelsen til filmen forskjellige punkter på glasssubstratet. Kun punktet delvis under substratet lot seg modellere fornuftig (Figur 4.9 og Tabell 4.2). Under pulsing har trolig forløperne diffundert inn dit og de påfølgende renseperiodene har sannsynligvis ikke vært lange nok til å fjerne overskuddet av forløper. Overskudd av TMA kan forklare at dette området har brytningsindeks på så mye som 1,61. For filmer med lavere brytningsindeks vil den bli nær brytningsindeksen til glass, hvilket gjør filmen vanskelig å tilpasse med ellipsometri. Selv om filmen avsatt på andre områder viste seg vanskelig å modellere, kan det komme mer av at brytningsindeksen er nær glasset sitt enn at filmen har ”dårlig” kvalitet.

Årsaken til at filmen kun avsettes på glass og ikke silisium ble ut ifra disse målingene ikke kjent. Kjemisk sett består begge overflatene av SiO₂. UV-Vis av filmen ga ikke svar på om filmens innhold er lik som lavere avsetninger (Figur 4.21). Dette bør undersøkes ved senere arbeid. Både denne filmen og eksempelet med film av polymer av F-tereftalsyre er imidlertid eksempler på fallgruver i ellipsometri.

5.3 Utkrystallisering av filmer med Al-F-glutarsyre

Flere eksperimenter viser at film av Al-F-glutarsyre reagerer med vann. I sin rene form er også F-glutarsyre vanntiltrekkende. Utkrystalliseringen av det første settet med Al-F-glutarsyre tynnfilm må komme av at vann absorberes fra omgivelsene. Luftfuktigheten var svært høy da det skjedde. I tillegg viser FTIR, at den utkrystalliserte filmen inneholder mer vann (Figur 4.23).

Den tykke filmen utkrystalliserte ikke av seg selv slik tynnfilmen gjorde. Heller ikke forskjellige forsøk i å fremkalle utkrystallisering fungerte. I et av forsøkene løste hele filmen seg opp, for så å felle ut igjen som hvite krystaller på Si-substratet (Figur 4.26). Dette tyder på at den beste måten å få gjort de tykke filmene krystallinske, sannsynligvis er å la de reagere over lengre tid. Fra lignende eksperimenter, kan det samme antas om tynne filmer.

Videre vil de krystallinske tynnfilmene og utfellingen av den tykke filmen diskuteres i mer detalj, før det spekuleres i opphavet til utkrystalliseringen.

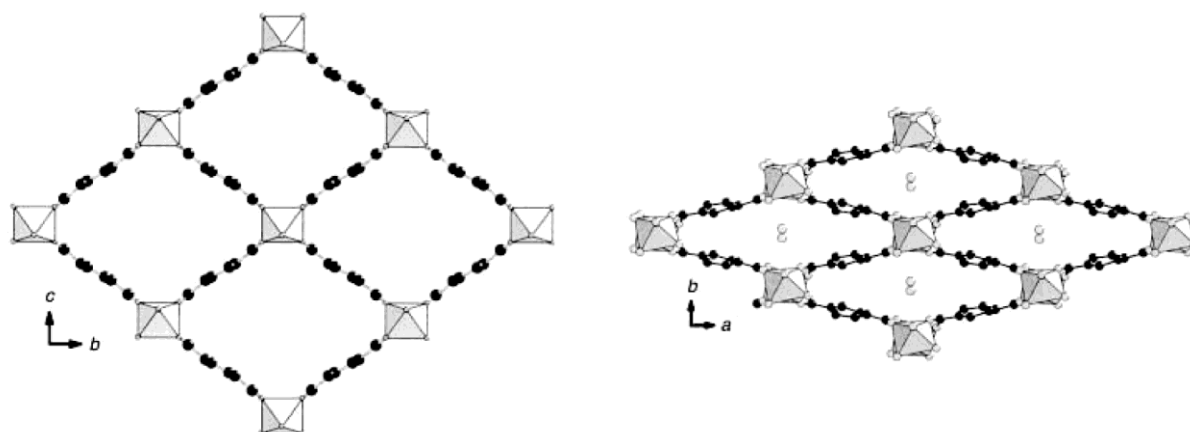
5.3.1 Krystallisering i tynnfilmene

Figur 4.11 viser at krystalliseringsmønsteret var forskjellig mellom ulike avsettingstemperaturer. Selv om figuren viser kun tre av filmavsettingene, ser også resten av prøvene ut til å følge tendensen med at filmer ved 120-160 °C har større grad av utkrystallisering. Inntrykket er derfor at utkrystalliseringen kan påvirkes av parametre som for eksempel avsettingstemperatur, spenninger i filmen eller forskjellig etterbehandling. Eksperimentene og observasjonene gjort her er derimot ikke tilstrekkelig til å konkludere blant disse parametrene.

Fra røntgendiffraksjon ble det påvist at filmene som så krystallinske ut, virkelig var det (Figur 4.12). Det ble også bestemt at refleksene ikke stammet fra utfelt forløper, Al_2O_3 eller aluminiumsfluorider. Utfordringen ved Hulveys arbeid, utfelling av metallfluorider, kan altså utelukkes her [21].

På grunn av Bragg-Brentano-geometrien til XRD-instrumentet vil kun krystallplan som er parallelle med overflaten bidra i diffraksjonsmønsteret. Vuggekurveanalyse viste at lagene i den krystallinske filmen er svært godt preferert orientert med overflaten med en halvverdibredde på 0,64 °. Ved analyse av posisjonene til refleksene ble det klart at de var

multiple av hverandre og representerer det samme krystallografiske plan, Figur 4.12. Avstanden mellom planene i den repeterende enheten er fra Pawley-tilpasning bestemt til å være 15,13 Å (Figur 4.14). Vekstraten i ALD-vinduet var ca. 0,8 nm/syklus, og stemmer godt med ett lag syre vinklet med ca. 62 ° mot substratet (kapittel 5.2.2). Planavstanden målt med XRD stemmer da godt over ens med to lag syrer. Vi antar derfor at hvert aluminiumslag skilles av et lag med syre, som har avstand $15,13 \text{ Å} / 2 = 7,6 \text{ Å}$. For at den repeterende enheten skal være 15,13 Å, har imidlertid annethvert syrelag trolig en forskjellig orientering. Et interessant aspekt er at avstanden mellom hvert aluminiumlag er litt mindre i krystallinsk Al-F-glutarsyre enn i amorf. Dette er underlig siden opptak av vann ved flere forsøk har ført til en økning i amorf filmtykkelse, altså motsatt av det XRD viser. En forklaring kan være at tykkelsen i amorf film øker til et visst punkt før den så avtar. Selve utkrystalliseringen kan skje ved at vannmolekylene danner hydrogenbindinger med filmstrukturen, som fører til at nettverket ordnes og at filmen trekkes sammen. En slik sammentrekning er vist for ufluorinert tereftalsyre i MIL-53, og forklarer ”puste”-effekten til dette materialet, Figur 5.4 [30].



Figur 5.4: Struktur av MIL-53 (Al) med tomme kanaler, og med vannmolekyler i kanalene. Fra [30].

Informasjonen i diffraktogrammet er dessverre ikke tilstrekkelig til å bestemme krystallstrukturen. Ulike fremgangsmåter ble utprøvd for å skape materiale som kunne løse strukturen, blant annet å skrape av filmen. Disse metodene var ikke vellykket. Derfor ble tynnfilm av F-glutarsyre i sett 2 også avsatt på kapillarrør, men dessverre har heller ikke fremkalling av krystallisering på denne prøven vært vellykket. Sannsynligvis vil filmen endre seg over tid, og det er interessant å undersøke denne prøven på et senere stadium.

Noe ekstra informasjon om strukturen ble imidlertid bestemt med FTIR (Figur 4.23). I kapittel 5.4.2 blir det fastslått at den utkrystalliserte filmen i større grad inneholder

monodentate bindinger mellom karboksylatet og aluminium sammenlignet med den amorfe filmen.

5.3.2 Utfelling av tykk film

Det er interessant i seg selv at den tykke filmen som ble utsatt for en fuktig atmosfære løste seg opp og felte ut hvite krystaller (Figur 4.26). Krystallene var relativt store og kunne sees i profil på substratet, hvilket ikke var tilfelle for krystallittene i tynnfilmene. På grunn av utseendet var det forventet at den prefererte orienteringen til krystallen mot substratet skulle være mindre. XRD viser derimot reflekser som er identiske med tynnfilmene, i tillegg til noen ekstra (Figur 4.29). Disse ekstra toppene blir multipler av hverandre dersom vi antar at det finnes en refleks ved $2\theta = 3,8$, altså med posisjon halvparten av topp #2. Planavstanden er da 23,4 Å, og kan tilsvare tre syrer etter hverandre (Figur 5.1). Ved utfelling av krystallene ser det ut til at mange av krystallittene orientere seg slik som i tynnfilmene, i tillegg til en ekstra struktur med noe større celle.

Selv om diffraktogrammet viser et ekstra sett reflekser i forhold til tynnfilmene, er det fremdeles ikke nok informasjon til å løse krystallstrukturen til utfellingen. Siden en av hensiktene med å lage tykk film var å få nok materiale til å eventuelt skrape det av, var det ikke gjort klart substrat for FTIR-analyse. Derimot kunne NMR-analyse bli utført som viste aluminiumionet er oktaederisk koordinert (Figur 4.27). Dette er riktignok utført på tykk film på Si-pulver, og filmen er trolig amorf. Det kan dermed ikke vites om aluminiumionet i krystallutfellingen har samme koordinasjon. Siden oktaederkoordinasjon er relativt stabilt, er det derimot mindre sannsynlig at aluminiumionet i utfellingen har en mindre stabil koordinasjon som for eksempel tetraederkoordinasjon.

5.3.3 Kjemisk opphav til utkrystallisering

Film laget med ufluorinert Al-glutarsyre har ikke vist endring i tykkelse som følge av vannabsorpsjon. Den har heller ikke utkrystallisert på noen måte. Effekter fra substitusjon av hydrogenatomene på karbonkjeden med fluor må derfor spille en rolle.

En mulighet er at det svakt negative fluoret danner van der Waals-bindinger med de svakt positive hydrogenionene i vannet [42]. Fluorinering fører også ofte til at syregruppa på molekylet vrir seg, slik som eksempelvis tereftalsyre gjør i Figur 2.5. Slike strukturelle

endringer har tidligere blitt foreslått å bidra til at utfordringer ved krystallpakking overvinnes [71]. Som nevnt i kapittel 2.2.2.1 vil fluorinering føre til at karboksylatet stabiliseres. Dette kan kanskje gjøre det enklere for den amorfe filmen å omstrukturere seg.

5.4 Optiske egenskaper

5.4.1 Brytningsindeks og UV-Vis-absorpsjon

Brytningsindeksen til de fluorinerte filmene er lavere enn til de ikke-fluorinerte analogene (Figur 4.19). Dette kan komme av at fluormolekylet er veldig lite, men elektronrikt, og at fluorsubstitusjon fører til stivere molekyler [42]. Alle brytningsindeksene holdes relativt konstante ved økende temperatur.

Når det gjelder absorpsjonsmålinger i UV-Vis området er det tydelig at substratet kan påvirke resultatene i stor grad dersom substratet er optisk aktivt. Det er tilfellet for krystallinsk kvarts som førte til oscillasjoner i UV-Vis spekteret (Figur 4.17). Oscillasjonene kan unngås ved å bruke en reflekterende sfære, men dette vil tilføre ekstra støy rundt 850 nm. Derfor er det mest egnet å bruke oppsett med enkel transmittans og heller velge et substrat som ikke er optisk aktivt.

UV-Vis-analyse av filmer med F-glutarsyre viser tegn til et bånd ved 186 nm. Dette båndet forsvinner for film avsatt ved 280 °C. Imidlertid er posisjonen svært nærme detektorens grense og båndet kan dermed komme av dette. Ufluorinert tereftalsyre har tre bånd ved 180-400 nm, som trolig kommer fra benzenringen. Absorpsjonen stemmer godt overens med tidligere analyse av filmer av tereftalsyre [14]. I dette arbeidet ble det også vist at det er den organiske komponenten som står for særpregene i absorpsjonen, men at ulike metallioner trolig vil føre til skift. Ved å substituere inn fluor på tereftalsyren, skifter absorpsjonen mot kortere bølgelengder.

5.4.2 FTIR-spektroskopi

Fra FTIR-spektra i Figur 4.22 og Figur 4.23 ble det bestemt at filmene generelt har lavt innhold av vann. Dette er en god indikasjon på at hydroksid på syregruppen ikke lenger finnes i filmene etter avsetting. Unntaket er krystallinsk F-glutarsyre. I dette spekteret er transmittansen i området $3700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ noe lavere. Det betyr at filmen har gått fra å være

amorf til å bli krystallinsk ved å ta opp vann fra omgivelsene. Siden den amorfe filmen ble målt et par uker avsetning, betyr dette at vannabsorpsjonen kan ta tid.

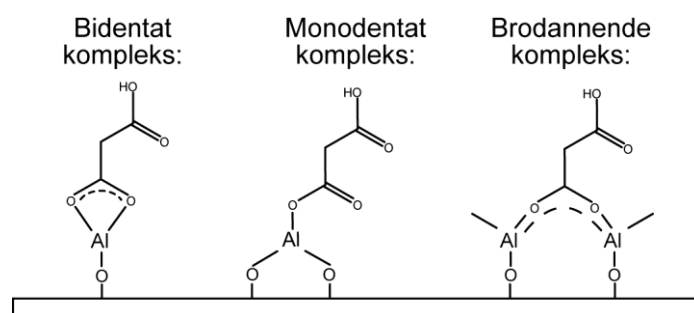
Båndene fra området $1300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ vil være utfordrende å tilegne mer spesifikt enn C-H og C-F. De er heller ikke så interessante i forhold til området $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, som kan gi informasjon om karboksylatets binding til aluminiumionet. Derfor vil det videre fokuset være i dette området.

Når karboksylsyre (COOH) på overflaten, |-, reagerer med TMA, frigis H^+ fra syren og det dannes metan. Det som er igjen av syren kalles et karboksylat (COO^-). Et eksempel som viser hvordan dette kan foregå er gitt ved;



Denne reaksjonsligningen er sannsynligvis ikke fullstendig. Det kommer blant annet av at aluminiumsionet kan bindes til karboksylatet på flere forskjellige måter. Ligningen vises likevel for å tydeliggjøre hva som menes med et ”karboksylat”.

Karboksylat-grupper har ofte et asymmetrisk strekk rundt 1600 cm^{-1} og et symmetrisk strekk rett under 1500 cm^{-1} . Disse båndene påvirkes av hvordan Al er bundet til karboksylatet (Figur 5.5). En oppsplitting mellom strekkene på $\Delta=50\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ er typisk for bidentate komplekser, mens brodannende komplekser ofte har $\Delta=130\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Dersom oppsplittingen er over 200 cm^{-1} kan dette ofte tyde på monodentate komplekser [72].



Figur 5.5: T Tre mulige bindingstyper for Al-ionet og karboksylat-gruppene. Fra [1].

Alle spektrene har absorpsjon fra det asymmetriske strekk av karboksylat-gruppen rundt 1600 cm^{-1} . Det symmetriske strekket av karboksylatet derimot ser ut til å være opphav til to bånd. Det gjelder alle spektrene unntatt krystallinsk F-glutarsyre. Når filmene avsettes har aluminium mulighet til å binde seg til karboksylsyren på flere måter. Dette er trolig grunnen

til at flere av FTIR-spektrene inneholder to bånd for det symmetriske strekket. Dermed vil også oppsplittingene dobles, Δ_1 og Δ_2 . Bindingstypen i de forskjellige filmene bestemmes ut fra referanse [72], og blir oppsummert i Tabell 5.1.

Tabell 5.1: Bestemmelse av bindingstype for kompleks av Al og karboksylat for filmene i henhold til FTIR-resultater. *er fra Figur 4.22 og ** er fra Figur 4.23.

Film	Δ_1 (cm^{-1})	Type kompleks	Δ_2 (cm^{-1})	Type kompleks
Tereftalsyre*	178	Brodannende	82	Bidentat
F-tereftalsyre*	203	Brodannende / monodentat	153	Bidentat / brodannende
Amorf F-glutarsyre**	241	Monodentat	212	Brodannende / monodentat
Kryst. F-glutarsyre**	237	Monodentat	-	-

Noen av oppsplittingene er grensetilfeller. For film med tereftalsyre er intensiteten til det ene symmetriske båndet svakere enn det andre symmetriske båndet. Dermed blir det antatt at bindingstypen hovedsakelig er brodannende. Dette stemmer godt overens med tidligere avsatte filmer av tereftalsyre, hvor splittingen har vært $\Delta_1=184 \text{ cm}^{-1}$ [2]. Dersom hydrogen i tereftalsyre substitueres med fluor, er det tydelig at splittingen øker. Intensiteten på de to båndene til det symmetriske strekket blir i tillegg mer like. Dette indikerer at filmen inneholder omtrent like mye av de forskjellige bindingstypene. Δ_1 kan være enten et brodannende eller monodentat kompleks. Δ_2 kan enten komme av et bidentat eller brodannende kompleks, men avhenger av hva Δ_1 er. Dersom Δ_1 er brodannende, må Δ_2 være bidentat. For tereftalsyre er det i tillegg et bånd ved 1700 cm^{-1} som ikke finnes for F-tereftalsyre. Dette kan trolig tilegnes C=O i karboksylsyren, som ofte har bånd ved $1710\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$ [1]. I så fall betyr dette at filmen med tereftalsyre inneholder ureagerte karboksylgrupper. En forklaring på hvorfor dette båndet ikke synes for fluorinert tereftalsyre kan være at fluorsubstitusjonen stabiliserer karboksylatet. Dermed vil F-tereftalsyre reagere lettere.

Glutarsyre avsatt av Klepper har tidligere hatt splitting på $\Delta_1=119$ som indikerer et bidentat kompleks [3]. Sammenlignet med denne blir nok en gang splittingen økt ved å innføre fluor. Denne splittingen er mer kraftig enn for tereftalsyre, og fører til at amorf F-glutarsyre hovedsakelig er monodentat og noe brodannende. Ved krystallisering av F-glutarsyre forsvinner Δ_2 . Dette kan indikere at krystalliseringen omdanner det brodannende komplekset og blir monodentat.

Til slutt kan film av tereftalsyre sammenlignes med en MIL-53 film [39]. Metoden denne filmen er laget ved er vidt forskjellig fra ALD. Et substrat puttes i en autoklav og små MIL-53-krystaller vokser på denne. Filmen er krystallinsk. Likevel viser FTIR-analyse et svært likt resultat som for amorf film av tereftalsyre og TMA laget i dette arbeidet. Dette betyr at den lokale strukturen til de to filmene er sammenlignbar. Området $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ har samme bånd, men de to toppene til symmetrisk strekk er likere i intensitet for MIL-53-filmen [39]. Denne har også en liten skulder ved 1414 cm^{-1} som ikke er like tydelig for i filmen i Figur 4.22. Forfatterne i [39] har bekreftet at deres film stemmer overens med MIL-53 i bulk. Dette betyr også at filmene laget i denne oppgaven med stor sannsynlighet har samme oppbygning som MIL-53, bortsett fra at de ikke er krystallinske.

5.5 Stabilitet mot temperatur og fuktighet

5.5.1 Termisk stabilitet av avsatte filmer

Oppvarmingseksperimentet viste at filmer med F-tereftalsyre i liten grad endret tykkelse opp til $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figur 4.17). Her er også brytningsindeksen før og etter oppvarming lik, som betyr at materialets sammensetning sannsynligvis ikke endres. Mellom 300 og $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduseres filmtykkelsen kraftig.

Resultatene fra oppvarmingen av filmer med F-glutarsyre er mer usikre (Figur 4.18). Dette kommer av de store MSE-feilene fra modellering av ellipsometridata. Årsaken ser ut til å være forbundet med mengden film som utkrystalliserte. Dette gjør en diskusjon om trender utfordrende. Likevel tyder grafene på at tykkelsen til de tre prøvene i liten grad reduseres opp til $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mellom 100 og $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ kan det se ut som om tykkelsen til film med mye utkrystallisering reduseres i større grad enn de andre. Dersom dette er en reell effekt, kan det komme av at prøven har høyere innhold av vann (pga. mer utkrystallisering), og da kan mer vann mistes i oppvarmingen. For alle prøvene av F-glutarsyre skjer den største tykkelsesendringen mellom 200 og $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. På tross av høye MSE-feil, er tendensen at brytningsindeksen før og etter oppvarming er lik opp til $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Som tykkelsen, er endringen stor mellom 200 og $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. At brytningsindeksen øker med økende temperatur stemmer godt med at resterende film vil ha en høyere andel av uorganisk materiale, ettersom det organiske fordamper vekk.

På grunn av manglende mengde prøvemateriale fra dette arbeidet, ble det ikke gjort oppvarming av tilsvarende ufluorinerte filmer. Ved å bruke erfaringer fra MOF-materialene som nevnes i [28] og [21] blir det imidlertid antatt at de ufluorinerte filmene vil ha høyere termisk stabilitet.

5.5.2 Vannløselighet av avsatte filmer

Ifølge teorien bør fluorsubstitusjon føre til en stabilisering av karboksylatet (se kapittel 2.2.2.2). Dette gjør at syren lettere gir fra seg H^+ , og vil løse seg lettere opp i vann. Dette har trolig ført til flere effekter i de fluorinerte hybridfilmene, som for eksempel tykkelsesøkning og utkrystallisering. Det er imidlertid ikke sikkert at det er en sammenheng mellom syrens surhet og stabilitet til filmene. For de ufluorinerte hybridfilmene har det blitt vist tidligere at det er liten sammenheng mellom løseligheten til syrene og stabiliteten til hybridmaterialene [14].

Flere materialer, for eksempel Teflon, har hydrofobiske egenskaper på grunn av fluorinnholdet. På grunn av dette var det opprinnelig planlagt å måle overflateenergien til de fluorinerte filmene i oppgaven. Dette kan gjøres relativt enkelt ved å måle kontaktvinkelen mellom en vandrdåpe og substratet. De fluorinerte filmene viste deg derimot å ikke ha en målbar kontaktvinkel siden filmene løste seg fullstendig. Dette utvalget av fluorinerte forløpere viste seg altså å være uegnet for å skape hydrofobe overflater. Vannløseligheten vil trolig avta ved å benytte fluorinerte syrer med lengre karbonkjeder. Lengre kjeder kan derimot tenkes å være mer fleksible, og føre til dobbeltbindinger med substratet. Et fluorinert molekyl vil likevel trolig være stivere enn et like langt hydrokarbon.

5.6 Kalibrering av QCM-kvartskrystall

I kapittel 4.6 ble det forsøkt å kalibrere QCM-analyse av F-tereftalsyre ved 160 °C med metoden i beskrevet i kapittel 2.3.1.3. Kalibrering av tre forskjellige hybridbolker med samme referansebolk, viser at massen som blir avsatt minsker utover i eksperimentet (Figur 4.30). Ved å betrakte vekstratene gitt med QCM-analyse til disse hybridfilmene (0,53, 0,54 og 0,41 nm/syklus) blir det klart at vanlig filmavsetting gir én til en halv gang høyere vekstrate (1,44 nm/syklus foran og 1,06 nm/syklus bak). Årsaken til dette ligger nok i selve QCM-systemet og/eller kalibreringen. Vekstratene burde vært sammenlignbare siden de er utført i samme tidsperiode. Når det er nevnt, treffer kalibreringen en vekstrate i samme skala som reell vekstrate.

Den avtagende veksten utover i eksperimentet er også reproduisert i ytterligere forsøk, men ikke tatt med i denne oppgaven. En hypotese er at den første referansebolken ikke lenger vil være en god referanse utover i bolken. Årsaken til det kan for eksempel være om tettheten eller vekstraten til Al_2O_3 endrer seg underveis i eksperimentet. For hybridmaterialer kan det være aktuelt at arealet som belegges blir større. Det kommer av at materialene trolig er porøse. Dermed kan Al_2O_3 potensielt trenge inn i porene og avsettes der. Å øke arealet fører til at masseendringen økes (Ligning 2.1-Ligning 2.3). Derfor vil massen underestimeres dersom arealet som brukes er mindre enn det reelle arealet. Selv vekstraten, som uansett deles på arealet, kan påvirkes av dette. Det er fordi det arealet som m_f beregnes ut ifra, ikke nødvendigvis er det samme som hybridfilmen har vokst på.

Uansett om arealet er korrekt, burde to bolker som ligger nær hverandre gi relativt samme parametere. Figur 4.30 (høyre) viser at det ikke nødvendigvis er tilfelle. Fra dette resultatet er det i tillegg bevist at masseendringen i hybridbolk 96 blir redusert ved å gå fra referansebolk 0 til 94, for så å øke fra bolk 94 til 100. Vekstraten til hybridmaterialet beregnet fra bolk 94 og 100 er i tillegg enda lavere enn vekstraten beregnet fra bolk 0. Dermed passer vekstraten dårligere med vekstrate til den vanlige filmen.

Konklusjonen fra kalibreringsarbeidet er at usikkerhet i flere parametere kan påvirke resultatet. Det ble ikke tid til å undersøke disse grundigere i dette arbeidet, men bør undersøkes i et fremtidig arbeid. Metoden med å bruke en kjent referanse har et godt potensial, men da bør alltid vekstrate fra QCM sammenlignes med vekstrate til reell film ved samme temperatur. I det videre arbeidet bør metoden også sammenlignes med andre kalibreringsteknikker. Dette bør gjøres på mer kompakte filmer i begynnelsen, slik at en økning i areal pga. porer unngås. I tillegg er det en fordel å starte med systemer hvor ALD-veksten er grundig studert.

Kapittel 6: Konklusjon

Målet med oppgaven var å avsette filmer basert på fluorinerte dikarboksylysyrer og trimetylaluminium. Vi ønsket å undersøke hvordan fluor kan brukes til å funksjonalisere slike hybridfilmer. Vekstraten for Al-F-tereftalsyre og Al-F-glutarsyre var på henholdsvis 0,5 og 0,8 nm/syklus i sine respektive ALD-vindu mellom 200-240 °C og 100-150 °C. ALD-vinduets form for Al-F-glutarsyre er nærmest identisk med Kleppers arbeid for ufluorinert glutarsyre [3]. Vekstraten til de ufluorinerte analogene er noe lavere enn de fluorinerte, men stemmer godt overens med tidligere arbeid [2, 3].

De fluorinerte filmene som ble laget i begynnelsen av masterarbeidet hadde ofte relativt store tykkelsesforskjeller, mens QCM-eksperimentene imidlertid viste metning under pulsing av forløperne. Avsettinger som ble gjort senere i masterperioden hadde mindre gradienter. Fysiske og kjemiske egenskaper som for eksempel brytningsindeks og reaksjon med vann, har derimot vært de samme i begge tilfeller. Ettersom filmene hadde betraktelig mindre gradienter etter en overhaling av reaktoren, ble det fastslått at de tidligere gradientene var en følge av diverse utfordringer med reaktoren.

I tillegg til å undersøke metning for de forskjellige forløperne, ble utvalgte QCM-eksperimenter også forsøkt kalibrert ut ifra en kjent referanse. Gjentatte forsøk har vist at veksten endres gjennom forsøket, trolig grunnet porøsiteten til materialet. Arbeidet har vist hvor viktig det er med kalibrering for å kunne sammenligne forsøk, men også utfordringer grunnet endringer av vekst gjennom forsøket.

Optiske egenskaper for hybridmaterialene er blitt undersøkt ved hjelp av spektroskopisk ellipsometri. Brytningsindeksen ved 632,8 nm ble bestemt til 1,53 for Al-F-glutarsyre og 1,42 for Al-F-tereftalsyre. Dette er noe lavere enn tilsvarende egenskap for de ufluorinerte analogene: Al-tereftalsyre for 1,59 og Al-glutarsyre for 1,50. Kun filmene med fluorinert og ufluorinert tereftalsyre viser absorpsjonsbånd i UV-Vis, og disse flyttes mot kortere bølgelengder. For begge filmtypene førte også fluorinering til at FTIR viste en større grad av monodentate bindinger mellom aluminiumionet og karboksylatet. Optiske egenskaper kan derfor trolig justeres ved å endre mengden fluor i hybridmaterialet. På denne måten kan filmene optimaliseres for spesifikke formål.

Filmenes termiske stabilitet ble bestemt under inert atmosfære til å være 300 °C for Al-F-tereftalsyre og 200 °C for Al-F-glutarsyre. Filmene var derimot ikke stabile mot vann. Ved eksponering mot fuktig luft krystalliserte tynnfilm av Al-F-glutarsyre med stor grad av orientering i forhold til substratet. Aluminiumlagene i krystallen er trolig adskilt av syrelag med to forskjellige orienteringer som gir opphav til en planavstand på 15,13 Å i den repeterende enheten. Tilsvarende forsøk for tykkere film resulterte i en fase hvor den repeterende enheten har en planavstand på trolig tre syremolekyler.

De fleste av hybridfilmene som har blitt laget med ALD tidligere har vært amorfe. Det har gjort det utfordrende å bestemme aluminiumionets koordinasjon. I denne oppgaven er imidlertid Al-NMR blitt benyttet. Resultatene viste at Al-ionet i en amorf film av Al-F-glutarsyre hadde oktaedrisk koordinasjon. Hybridfilmene viser en mye større vekstrate enn for tilsvarende uorganiske systemer. Dette gjør ALD-teknikken mer interessant for industriell utnyttelse for produksjon av filmer med tykkelse fra nano- opp til mikroskala. I tillegg åpner det opp for spennende nye karakteriseringsmuligheter.

Kapittel 7: Etterord og videre arbeid

Arbeidet med å avsette de fluorinerte hybridfilmene har gitt god kunnskap om filmveksten og enkelte av materialenes egenskaper. Langvarige problemer med ALD-reaktoren har imidlertid ført til at unødvendig mye tid ble brukt på reparasjoner. Dette har gjort at hoveddelen av de 113 eksperimentene som ble utført ikke kunne brukes, samt at flere av de filmene som måtte brukes hadde tykkelsesgradienter. En konsekvens har også vært at interessante effekter og problemstillinger som dukket opp underveis ikke kunne studeres videre. Dette gjelder for eksempel polymerisering av F-tereftalsyre, selektiv vekst av Al-F-glutarsyre og tegn til etsing ved TMA-puls. Kalibreringsmetoden av QCM kunne heller ikke utforskes grundigere.

Et annet punkt som bør utforskes videre er mekanismene bak utkrystalliseringen av Al-F-glutarsyre. Dette kan gjøres ved å føre inn små mengder vann mellom pulsene av øvrige forløpere. En måte er å benytte QCM, men også vanlig avsetning bør gjøres. Da er det interessant å se om filmen blir krystallinsk rett etter avsetning. Ved å kunne kontrollere utkrystalliseringen, er det mulig at kunnskapen også kan benyttes på andre amorfe hybridfilmer. Dette åpner opp for å kunne sammenligne den krystallinske strukturen i hybridfilmer med MOF-materialer i bulk.

Det er ikke nevnt tidligere i oppgaven, men det ble også utført foreløpige målinger i AFM og firepunktsmåling på Al-F-tereftalsyre og amorf Al-F-glutarsyre. Firepunktsmåling viste at prøvene var isolerende. AFM viste at de to prøvene var svært flate og trolig myke, noe som gjorde det utfordrende å gjøre gode undersøkelser. Krystallinsk film av Al-F-glutarsyre ble ansett for å være for ru til å kunne undersøkes i AFM. På bakgrunn av disse foreløpige resultatene ble dermed ikke firepunktsmåling og AFM prioritert i resten av arbeidet. Det var også planlagt å måle ruhet med XRR. Denne metoden gir i tillegg informasjon om filmenes tetthet. På grunn av begrenset tid og teknisk svikt ved instrumentet ble ikke filmenes tetthet undersøkt. Derfor måtte denne parameteren antas i QCM-beregningene. I et senere arbeid er derfor dette nyttige egenskaper å undersøke. I den forbindelse kan det også være interessant å undersøke filmenes hardhet.

På tross av dårlig tid, ble det på tampen av arbeidet imidlertid lagd to svært tykke filmer. Den opprinnelige hensikten i oppgaven var å produsere nok materiale for å undersøke eventuell krystallinitet. Å lage tykke filmer kan også være svært interessant i forhold til industriell

anvendelse og alternative karakteriseringsmetoder. I forhold til nye metoder, bør det imidlertid undersøkes om de tynne og tykke filmene er sammenlignbare. I oppgaven er det også svært spennende i seg selv at NMR ga resultater. I tillegg antyder et grovt estimat av Eddy W. Hansen at filmer helt ned i 100 nm tykkelse kan undersøkes. Dette forutsetter imidlertid at Al-tettheten er omtrent lik som for den tykke filmen av Al-F-glutarsyre, i tillegg til at antall NMR-sveip må økes. Dette er oppløftende, særlig med tanke på amorfe materialer hvor strukturbestemmelse er utfordrende. NMR av tynne og tykke filmer bør derfor utforskes. Selv om NMR i oppgaven ble utført på film avsatt på pulver, hadde det vært en fordel om substratene i ALD kunne brukes direkte. Dette er nylig gjort for en 200 nm LiCoO_2 film, hvor avsetningen inneholdt runde substrater som i etterkant ble limt på en NMR-rotor [73].

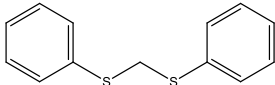
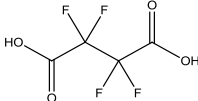
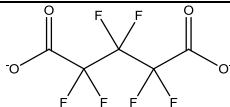
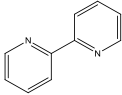
Hensikten med å bruke elektrontiltrekkende fluor i denne oppgaven var å undersøke muligheter for funksjonalisering. Siden dette arbeidet nå er påbegynt, kan et steg videre være å benytte elektrondonerende substituenten. Det er spennende å se om for eksempel fuktningsegenskapene til slike materialer vil være bedre. Et annet skritt kan være å benytte andre organiske molekyler som brukes i MOF-syntese, for eksempel bipyridin eller kjente fargemolekyler. Luminescerende molekyler kan også bli forsøkt å innføres etter avsetting, på tilsvarende måte som er gjort i ref [39]. Det er imidlertid ikke bare de organiske ligandene som kan utforskes. Som S.M. George nevner i sin artikkel kan også zirkonium, hafnium, indium, vanadium og mangan være interessante metaller [36]. Oversikten over fluorinerte MOF-materialer i Vedlegg A-1 kan også brukes som inspirasjon.

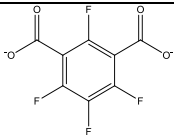
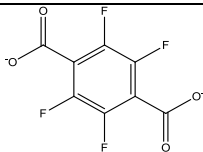
Vedlegg

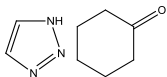
A. Oversikt over fluorinerte MOF-er og MOF-er med aluminium.....	99
B. Struktur og navnsetting av utvalgte dikarboksylysyrer	103
C. Nye prøveholdere for UV-Vis-spektroskopi.....	104
D. Linearitet fra QCM-eksperimenter	105
E. Endring i brytningsindeks etter tid.....	106
F. Tykkelsesendringer etter oppvarming	107
G. Al₂O₃-referansebolker fra QCM-kalibrering	108

A. Oversikt over fluorinerte MOF-er og MOF-er med aluminium

Vedlegg A-1: Oversikt over MOF-materialer laget med fluorinerte versjoner av tereftalsyre og glutarsyre, samt molekyler som ligner disse i struktur. Tabellen er en oversikt over litteraturundersøkelsene til Hulvey, markert med *, resultat fra Hulveys doktoravhandling, samt egne litteraturfunn.

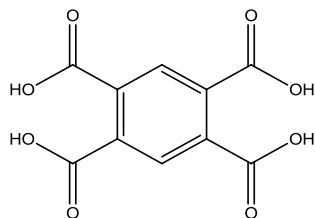
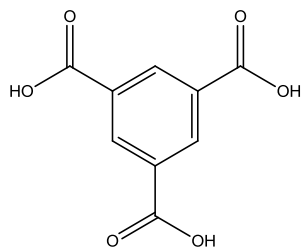
Metall	Ligand	Dimensjon	Eventuelle kommentarer	Referanse
Ag	  <p>Bis(fenyltio)metan i kombinasjon med blant annet tetrafluorosuccinsyre (perfluorinert ravsyre)</p>	1D		[74]*
	 <p>Ufluorinerte tilleggsligander sammen med blant annet heksafluoroglutarat</p>	3D og 2D		[75]*
Co	Fluorinert tereftalsyre	1D		[76]
	Fluorinert glutarsyre	2D	Ingen sammenheng mellom denne MOF-en og ufluorinerte MOF-er laget tidligere. Har ikke permanent porøsitet.	[21, 77]
	<p>Fluorinert ftalsyre, tereftalsyre, isoftalsyre og ravsyre, med korte bipyridin tilleggsligander</p>  <p>(bipyridin)</p>	3D, 2D	Struktur og dimensjonalitet avhenger sterkt av ligand og metall. Basiske tilleggsligander er en god strategi for å kunne føre inn fluorinerte karboksylsyrer.	[21, 78, 79]
	Fluorinert tereftalsyre og isoftalsyre med lengre bipyridin tilleggsligander	2D, 3D		[21, 80]

Cu	 <p>Fluorinert isoftalat</p>	2D	Forbindelsene er lagdelt med variabel porestruktur. Hulrom kan åpnes eller lukkes helt/delvis ved hjelp av passende gjestemolekyl	[81]*
	 <p>Perfluorotereftalat</p>	2D → 3D	3D fra 2D materiale ved hjelp av å innsette pilarer	[82]*
	Fluorinert tereftalsyre, isoftalsyre og ravsyre, med korte bipyridin tilleggsligander	1D, 2D og 3D		[21, 78, 79]
	Fluorinert tereftalsyre og isoftalsyre med lengre bipyridin tilleggsligander	2D, 3D		[21, 80]
Er	Ufluorinert og fluorinert tereftalsyre		Fluorin substitusjon kan forbedre luminescensintensiteten til Er-ionene ved å redusere den fluoriserende dempningseffekten til det vibrasjonelle C-H båndet.	[23]*
Fe	Perfluorotereftalsyre		Fe kationer med forskjellig oksidasjonstrinn, pga strukturell endring i fluorinert ligand sammenlignet med ufluorinert.	[43]*
Ln ³⁺ (Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb)	Fluorinert tereftalsyre	2D	Ikke porøse. Trolig dekomponering av tereftalatliganden ved 350-400 °C. Noen av MOF-ene har sterk emisjon i synlig lys, og har ulike farger.	[83]
Mn	Fluorinert tereftalsyre	3D		[76]
	Fluorinert tereftalsyre og isoftalsyre med korte bipyridin tilleggsligander	3D og 2D	Struktur og dimensjonalitet avhenger sterkt av ligand og metall. Basiske tilleggsligander er en god strategi for å føre inn fluorinerte karboksylsyrer.	[21, 78, 79]

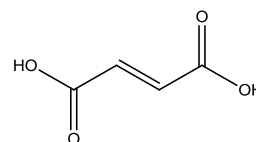
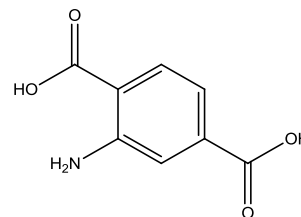
Ni	Fluorinert tereftalsyre	1D		[76]
	Fluorinert isoftalsyre med lengre bipyridin tilleggsligander	3D	Ufluorinert syre i samme arbeid ga 2D struktur	[21, 80]
Pb	Fluorinert tereftalsyre	2D	Lagene holdes sammen av H-bindinger som inkluderer vannmolekyler (disse frigis ved 70-100 °C)	[76]
Tl	Fluorinert tereftalsyre	3D	Dekomponerer ved ca 200 °C.	[76]
Zn	Fluorinert tereftalsyre	1D		[76]
	Fluorinert tereftalsyre	1D, 3D	Dimensjon avhenger av løsemiddel i syntese	[84]
	Forskjellige tereftalsyre-ligander, deriblant fluorinert, sammen med andre tilleggsligander.			[85]*
	Fluorinert ftalsyre, tereftalsyre og isoftalsyre med korte bipyridin tilleggsligander	2D, 3D	Struktur og dimensjonalitet avhenger sterkt av ligand og metall. Basiske tilleggsligander er en god strategi for å føre inn fluorinerte karboksylsyrer.	[21, 78, 79]
	Fluorinert tereftalsyre og isoftalsyre med lengre bipyridin tilleggsligander	3D		[21, 80]
	Fluorinert tereftalsyre med lengre bipyridin tilleggsligand	x	DFT-beregning av samme MOF som i ref [80]	[86]
	Fluorinert tereftalsyre med hhv. triazol og sykloheksanon 		H ₂ absorpsjon ble undersøkt, MOF med triazol har høy adsorpsjon pga liten porestørrelse og F atomer som ligger ut mot overflaten.	[21, 26, 87]

Vedlegg A-2: Oversikt over MOF-materialer som består av Al og tereftalsyrer og lignende karboksylsyrer, samt fumarsyre. Basert på [28].

Ligand	Navn	Referanse
Tereftalsyre	MIL-53	[29, 30]
Trimesisk syre (benzen-1,3,5-trikarboksylsyre)	MIL-96 MIL-100 MIL-110	[91-95]
Pyromellitisk syre (benzen -1,2,4,5-tetrakarboksylsyre)	MIL-118 MIL-120 MIL-121	[96-98]

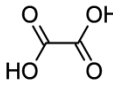
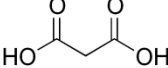
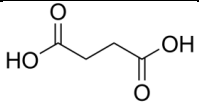
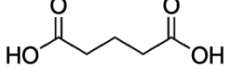
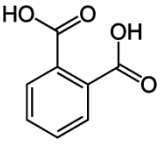
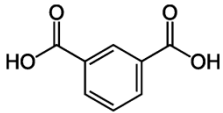
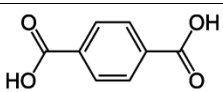


Ligand	Navn	Referanse
Aminotereftalsyre	H ₂ N-MIL-53 CAU-1 MIL-101	[88-90]
Fumarsyre	Basolite A520	[28]



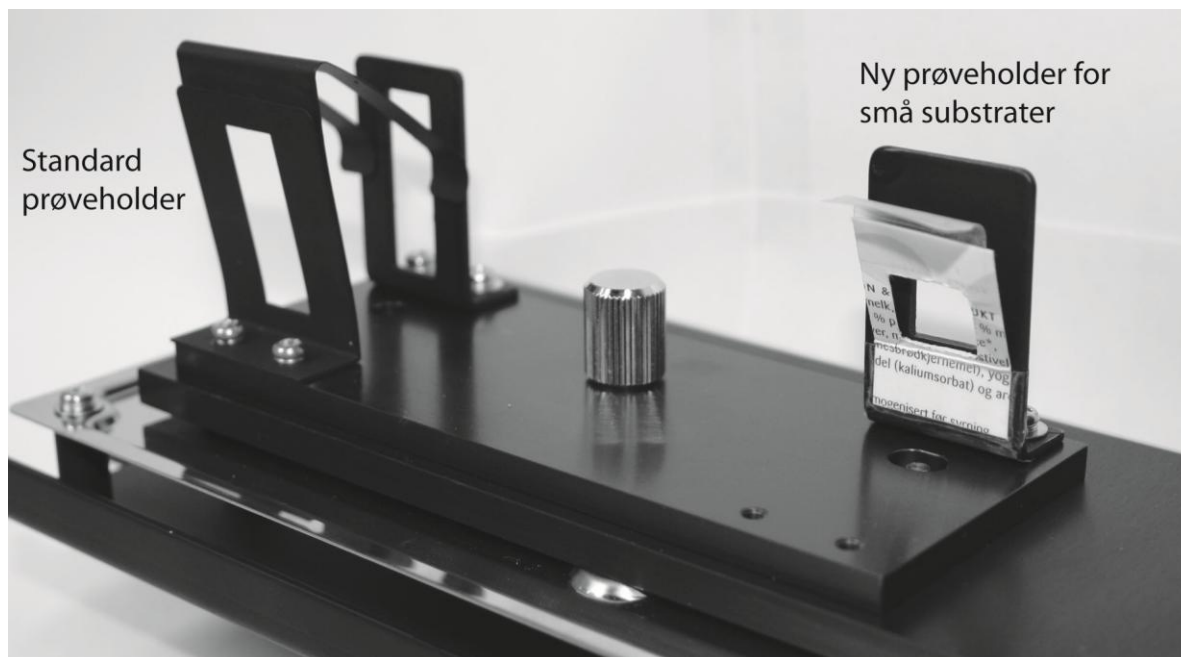
B. Struktur og navnsetting av utvalgte dikarboksylysyrer

Vedlegg B-1: Oversikt over struktur og navnsetting på et utvalg dikarboksylysyrer, basert på [46] og [45].

Strukturformel	Formel	Systematisk navn Trivialnavn	Engelsk navn
	HOOC-COOH	Etandisyre Oksalsyre	Oxalic acid
	HOOC-CH ₂ -COOH	Propandisyre Maleinsyre	Malonic acid
	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Butandisyre Ravsyre	Succinic acid
	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Pentandisyre Glutarsyre	Glutaric acid
	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	1,2-benzendikarboksylsyre Ftalsyre	Phthalic acid
	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	1,3-benzendikarboksylsyre Isoftalsyre	Isophthalic acid
	HOOC-C ₆ H ₄ -COOH	1,4-benzendikarboksylsyre Tereftalsyre	Terephthalic acid

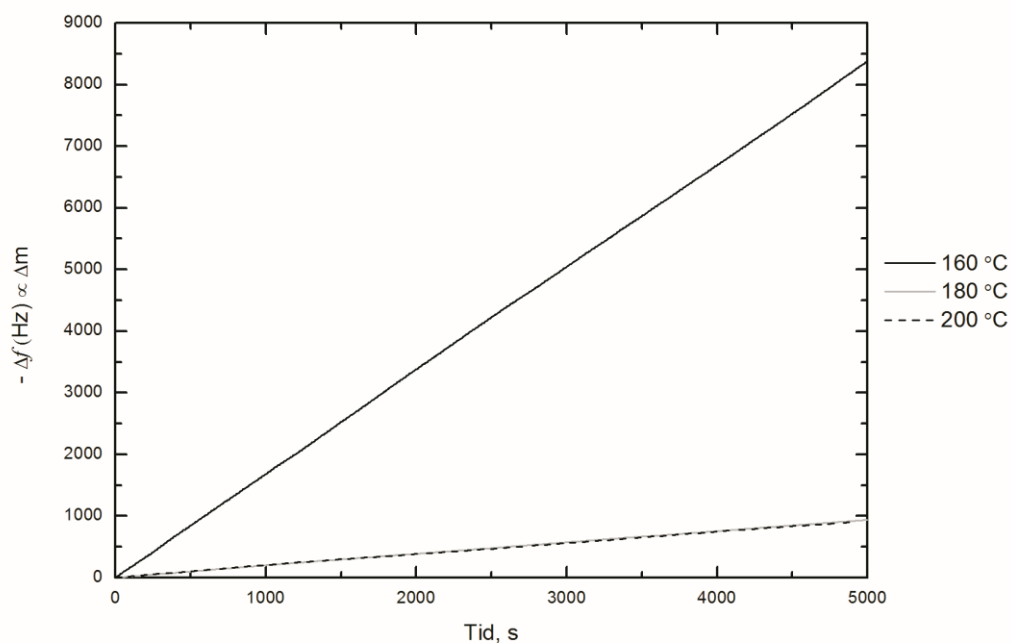
C. Nye prøveholdere for UV-Vis-spektroskopi

Vedlegg C-1: Bilde av standard prøveholder, og nye prøveholdere for små substrater. Prøven legges i en klaff av kartong, som så teipes til selve holderen. Lysstrålen blir avskjermet i vertikal retning.

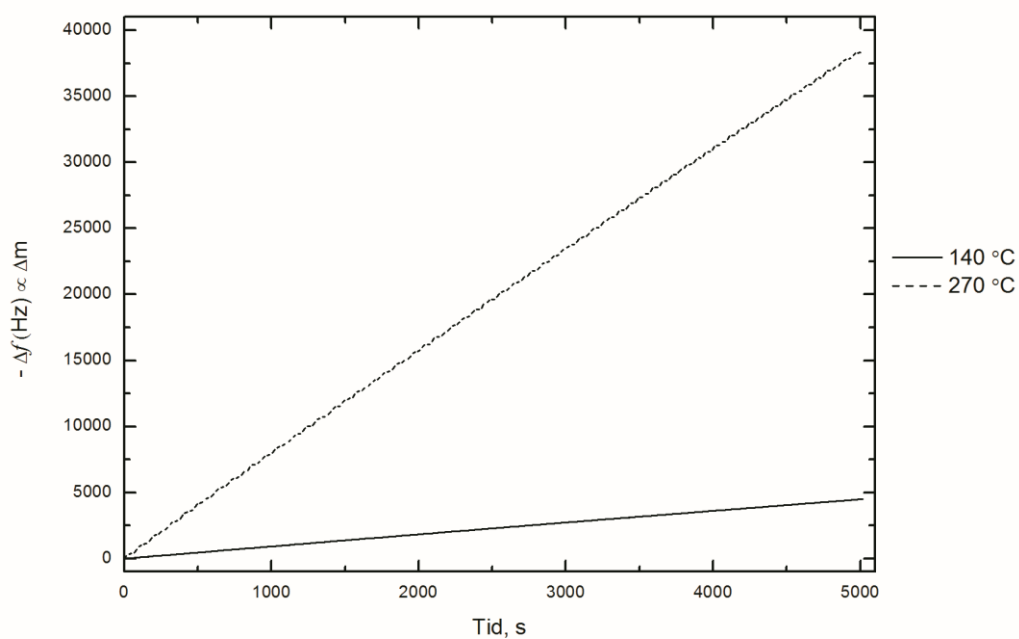


D. Linearitet fra QCM-eksperimenter

Vedlegg D-1: Linearitet av Al-F-tereftalsyre fra QCM. Merk at 180 °C og 200 °C overlapper.

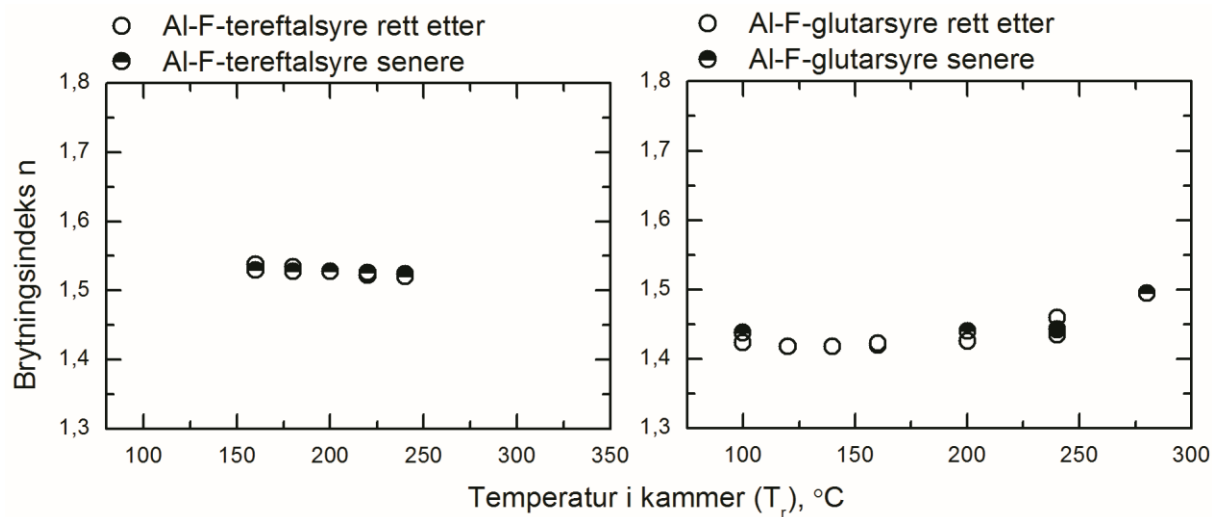


Vedlegg D-2: Linearitet av Al-F-glutarsyre fra QCM. Eksperiment ved 120 °C ble avsluttet før linearitetseksperiment.



E. Endring i brytningsindeks etter tid

Vedlegg E-1: Endring i brytningsindeks ved 632,8 nm etter tid. For klarhetens skyld er kun målepunkter bak i kammeret inkludert.



F. Tykkelsesendringer etter oppvarming

I tabellen under er alle prøvene tilpasset med en enkel Cauchy-funksjon (C). I tillegg ble noen modellert med ekstra tilpasningsparametere som ruhet (R) og amplituden (U) til utslukningskoeffisienten $k(\lambda)$ (Ligning 2.7)

Vedlegg F-1: Amorf film av Al-F-tereftalsyre avsatt ved $T_r=200$ °C. Tykkelse er målt med ellipsometri rett etter oppvarming og etter en stund

Temp °C	Rett etter		Etter tid			Δ		Modell
	nm	MSE	Tid	nm	MSE	nm	%	
100	92	3,3	18 t	93	2,9	1	1 %	C
200	88	3,3	48 t	91	2,6	3	3 %	C
300	81	3,1	12,5 t	81	3,0	0	0 %	C + U
400	13	1,2	1,5 t	13	1,8	0	0 %	C+R+U

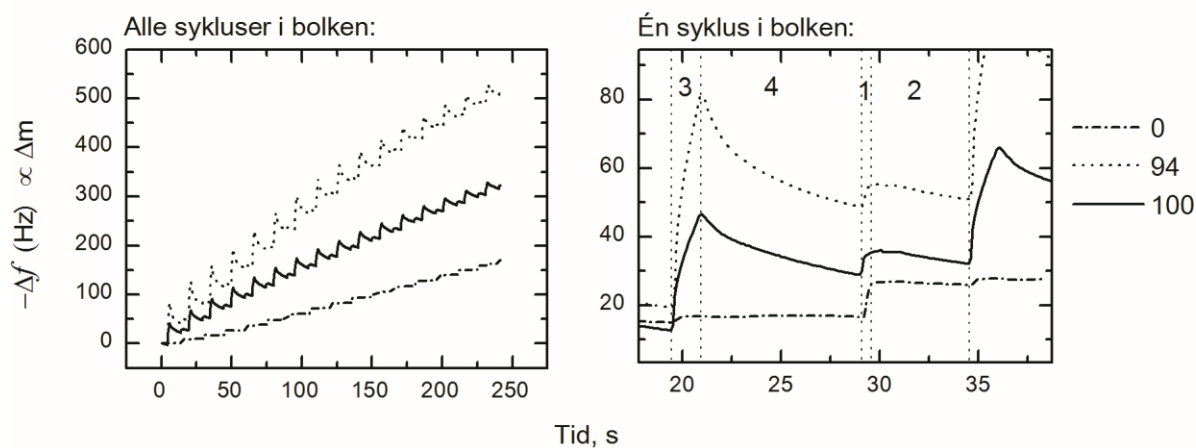
Vedlegg F-2: Filmer av Al-F-glutarsyre avsatt ved $T_r=100, 140$ og 200 °C med forskjellig grad av krystallisering. Tykkelse er målt med ellipsometri rett etter oppvarming og etter en stund.

T _r =100, i mindre grad krystallisert og med små kjerner:								
Temperatur °C	Rett etter		Etter tid			Δ		Modell
	nm	MSE	Tid	nm	MSE	nm	%	
100	84	7,5	18 t	90	3,4	6	7 %	C+R+U
200	79	7,0	48 t	77	14,1	-2	-3 %	C+R+U
300	35	2,4	12,5 t	34	1,4	-1	-3 %	C
400	27	2,0	1,5 t	27	1,9	0	0 %	C
T _r =140, i høy grad krystallisert:								
Temperatur °C	Rett etter		Etter tid			Δ		Modell
	nm	MSE	Tid	nm	MSE	nm	%	
100	72	10,4	18 t	70	7,0	-2	-3 %	C+R+U
200	49	5,7	48 t	51	8,1	2	4 %	C+R+U
300	21	1,4	12,5 t	21	1,3	0	0 %	C + U
400	16	1,0	1,5 t	17	1,0	1	6 %	C + U
T _r =200, krystallisert med ”løvetannfrø”-mønster:								
Temperatur °C	Rett etter		Etter tid			Δ		Modell
	nm	MSE	Tid	nm	MSE	nm	%	
100	46	1,1	18 t	47	1,2	1	2 %	C
200	37	1,2	48 t	38	1,1	1	3 %	C
300	14	2,7	12,5 t	14	2,3	0	0 %	C
400	12	1,7	1,5 t	13	1,6	1	8 %	C

G. Al₂O₃-referansebolker fra QCM-kalibrering

Figuren viser bolkene og metningsforløpet av Al₂O₃-referansene som ble brukt til kalibrering av QCM fra Al-F-tereftalsyre ved 160 °C i kapittel 4.6 . Vannpuls for sene bolker har stort utslag, samtidig som de mister masse i den påfølgende renseperioden. Bolk 0 har derimot størst utslag på TMA og lite utslag på vann. Renseperiodene er også flate. At bolk 100 har lavere utslag enn bolk 94 kan komme av at Al₂O₃-filmen i bolk 94 som er tidligere begrenser bolk 100 sin mulighet til å bli absorbert.

Vedlegg G-1: Plott av rådata (venstre) og gjennomsnittsplott (høyre) av Al₂O₃-referanse i bolk 0, 94 og 100 i QCM av Al-F-tereftalsyre ved . OBS! Venstre figur har uvant rekkefølge – 1,5s vannpuls, 8s rens er før 0,6s TMA og 5s rens.



Referanser

1. K.B. Klepper, Doktorgradsavhandling, 2011, University of Oslo.
2. K.B. Klepper, O. Nilsen, og H. Fjellvag, *Dalton Trans.* 2010, **39**, 11628.
3. K.B. Klepper, O. Nilsen, P.-A. Hansen, og H. Fjellvag, *Dalton Trans.* 2011, **40**, 4636.
4. M. Ritala og M. Leskelä, "Atomic Layer Deposition", i *Handbook of Thin Film Materials*, Redaktør: H.S. Nalwa. Utgitt i 2002 av Academic Press, San Diego.
5. O. Nilsen, Doktorgradsavhandling, 2003, Universitetet i Oslo.
6. Encyclopædia Britannica Online, *mirror*, 08.08.2012, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/385037/mirror>.
7. R.L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* 2005, **97**.
8. V.B. Aleskovskii og V.E. Drozd, *Acta Polytech. Scand.-Chem. Technol. Ser.* 1990, 155.
9. M. Leskelä, *Industrial Applications of Atomic Layer Deposition (ALD)*, 10th MIICS Conference, 2010. Mikkeli, Finland.
10. S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M.P. Suh, og J. Reedijk, *CrystEngComm* 2012, **14**, 3001.
11. F. Lundvall, Masteroppgave i kjemi, 2009, Universitetet i Oslo.
12. G. Kickelbick, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*, Utgitt i 2007 av Wiley-VCH, Weinheim.
13. P. Gómez-Romero og C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Utgitt i 2006 av Wiley
14. T. Levy, Masteroppgave, 2011, Universitetet i Oslo.
15. U. Schubert og N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*, Utgitt i 2005 av Wiley-VCH, Weinheim.
16. H. Berke, *ChemInform* 2007, **38**, 15.
17. C. Reyes, *A warrior with Azul Maya on the background*, 13.08.2012, <http://www.azulmaya.com/images/azulm6.jpg>.
18. N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, og O.M. Yaghi, *Science* 2003, **300**, 1127.
19. S. Kitagawa, R. Kitaura, og S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 2334.
20. O. Shekhah, J. Liu, R.A. Fischer, og C. Woll, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 1081.
21. Z. Hulvey, Doktorgradsavhandling, 2010, University of California, Santa Barbara.
22. P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, og R. Banerjee, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 3855.
23. B.L. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G.D. Qian, Y.S. Luo, J.H. Zhang, og E.B. Lobkovsky, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 8882.
24. C. Yang, U. Kaipa, Q.Z. Mather, X.P. Wang, V. Nesterov, A.F. Venero, og M.A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 18094.
25. C. Yang, X.P. Wang, og M.A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 15454.
26. Z. Hulvey, E.H.L. Falcao, J. Eckert, og A.K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 4307.
27. P. Pachfule, C. Dey, T. Panda, K. Vanka, og R. Banerjee, *Cryst. Growth Des.* 2010, **10**, 1351.
28. M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, og U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* 2012, **157**, 131.
29. G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, og A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.* 2003, 2976.
30. T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, og G. Férey, *Chem. Eur. J.* 2004, **10**, 1373.
31. D. Zacher, O. Shekhah, C. Woll, og R.A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 1418.
32. K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, og H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**, 15778.
33. H.L. Guo, Y.Z. Zhu, S.L. Qiu, J.A. Lercher, og H.J. Zhang, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 4190.
34. A.I. Abdulagatov, R.A. Hall, J.L. Sutherland, B.H. Lee, A.S. Cavanagh, og S.M. George, *Chem. Mat.* 2012, **24**, 2854.

35. S. Ishchuk, D.H. Taffa, O. Hazut, N. Kaynan, og R. Yerushalmi, *ACS Nano* 2012, **6**, 7263.
36. S.M. George, B.H. Lee, B. Yoon, A.I. Abdulagatov, og R.A. Hall, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **11**, 7948.
37. O. Nilsen, K.B. Klepper, H.O. Nielsen, og H. Fjellvag, "*Deposition of Organic- Inorganic Hybrid Materials by Atomic Layer Deposition*", i *Atomic Layer Deposition Applications 4*. Utgitt i 2008 av Electrochemical Society Inc, Pennington.
38. S.M. George, B. Yoon, og A.A. Dameron, *Acc. Chem. Res.* 2009, **42**, 498.
39. F. Zhang, X. Zou, F. Sun, H. Ren, Y. Jiang, og G. Zhu, *CrystEngComm* 2012, **14**, 5487.
40. K.B. Klepper, Hovedoppgave, 2005, Universitetet i Oslo.
41. T.T. Kodas og M.J. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, Utgitt i 2008 av Wiley
42. T. Hiyama og K. Kanie, *Organofluorine compounds: chemistry and applications*, Utgitt i 2000 av Springer, Berlin.
43. J.H. Yoon, S.B. Choi, Y.J. Oh, M.J. Seo, Y.H. Jhon, T.B. Lee, D. Kim, S.H. Choi, og J. Kim, *Catal. Today* 2007, **120**, 324.
44. J. McMurry, *Organic chemistry*, Utgitt i 2008 av Brooks/Cole, Belmont, Calif.
45. Wikipedia, *Dicarboxylic acid*, 06.08.2012, http://en.wikipedia.org/wiki/Dicarboxylic_acid.
46. Skolelaboratoriet UiO, *Nomenklatur*, 06.08.2012, http://www.mn.uio.no/kjemi/forskning/grupper/skole/nomenklatur/mer_om_hydrokarboner/regel28.html.
47. O. Nilsen, H. Fjellvag, og A. Kjekshus, *Thermochim. Acta* 2003, **404**, 187.
48. Brukermanual *Thermogravimetric Analysis (TGA) - A Beginners Guide*, 2010, I. Perkin Elmer.
49. John Arne Eidsmo og Gyldendal Norsk Forlag AS, *Elektromagnetisk spekter*, 31.10.2012, http://web2.gyldendal.no/undervisning/felles/pixdir20/?archive=bi2_grunnbok&menuitem=menu_5_1&resultsource=menu_5_1&detailsource=image_169.
50. A. Rahtu, Academic Dissertation, 2002, University of Helsinki.
51. G. Sauerbrey, *Eur. Phys. J.* 1959, **155**, 206.
52. Brukermanual *PLO-10 Series Operation and Service Manual*, 2007, Inficon Inc.
53. Brukermanual *Temperature Coefficient of Maxtek Monitor Crystals*, 2005, Inficon Inc.
54. E. Østreng, Mastergradsoppgave i kjemi, 2009, Universitetet i Oslo.
55. J.A. Woolam Co. Inc. , "*CompleteEASE Data Analysis Manual*". Utgitt i 25.06.2009 av
56. H.G. Tompkins og W.A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*, Utgitt i 1999 av Wiley, New York.
57. Hyperphysics, *Classification of Polarization*, 31.10.2012, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html#c3>.
58. T. Owen, "*Fundamentals of UV-visible spectroscopy*". Utgitt i 2000 av Agilent Technologies, Germany.
59. D.R. Palleros, *Experimental organic chemistry*, Utgitt i 1999 av Wiley, New York.
60. P.W. Atkins og J. De Paula, *Elements of physical chemistry*, Utgitt i 2005 av Oxford University Press, Oxford.
61. F.J. Owens og C.P. Poole, *The physics and chemistry of nanosolids*, Utgitt i 2008 av Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.
62. G.S. Pawley og Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* 1981, **14**, 357.
63. Personlig kommunikasjon med Eddy Walter Hansen.
64. M.D. Groner, F.H. Fabreguette, J.W. Elam, og S.M. George, *Chem. Mat.* 2004, **16**, 639.
65. Personlig kommunikasjon med Erik Østreng.
66. Brukermanual *ISR-3100 UV-Vis-NIR Integrating Sphere Attachment for UV-3600/3100 Series*, 1997, Shimadzu Corporation.
67. Meteorologisk Institutt og NRK, *Værvarsel*, 06.07.12-08.07.12, [http://www.yr.no/sted/Norge/Oslo/Oslo/Oslo_\(Blindern\)_målestasjon/almanakk.html](http://www.yr.no/sted/Norge/Oslo/Oslo/Oslo_(Blindern)_målestasjon/almanakk.html).
68. B. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, Utgitt i 2004 av J. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ.
69. D. Muller, W. Gessner, H.J. Behrens, og G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.* 1981, **79**, 59.
70. Sigma Aldrich, *Tetrafluoroterephthalic acid 97% CAS # 652-36-8*, 10.12.2012, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/104418?lang=en®ion=NO>.

71. T. Friscic, D.G. Reid, G.M. Day, M.J. Duer, og W. Jones, *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 972.
72. F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose, og J.P. Maes, *Appl. Spectrosc.* 1999, **53**, 1528.
73. M. Inukai, Y. Noda, og K. Takeda, *J. Magn. Reson.* 2011, **213**, 192.
74. M.O. Awaleh, A. Badia, og F. Brisse, *Cryst. Growth Des.* 2005, **5**, 1897.
75. S.Q. Liu, H. Konaka, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, G.L. Ning, og M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta* 2005, **358**, 919.
76. C. Seidel, R. Ahlers, og U. Ruschewitz, *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 5053.
77. Z. Hulvey, D.S. Wragg, Z. Lin, R.E. Morris, og A.K. Cheetham, *Dalton Trans.* 2009, 1131.
78. Z. Hulvey, E. Ayala, og A.K. Cheetham, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, **635**, 1753.
79. Z. Hulvey, E. Ayala, J.D. Furman, P.M. Forster, og A.K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* 2009, **9**, 4759.
80. Z. Hulvey, J.D. Furman, S.A. Turner, M. Tang, og A.K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* 2010, **10**, 2041.
81. Z.Q. Wang, V.C. Kravtsov, R.B. Walsh, og M.J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* 2007, **7**, 1154.
82. R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, og T.C. Kobayashi, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 6522.
83. C. Seidel, C. Lorbeer, J. Cybinska, A.V. Mudring, og U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 4679.
84. M.L. Cheng, E.J. Zhu, Q. Liu, S.C. Chen, Q. Chen, og M.Y. He, *Inorg. Chem. Commun.* 2011, **14**, 300.
85. H. Chun, D.N. Dybtsev, H. Kim, og K. Kim, *Chem.-Eur. J.* 2005, **11**, 3521.
86. B.K. Chang, N.C. Bristowe, P.D. Bristowe, og A.K. Cheetham, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 7059.
87. Z. Hulvey, D.A. Sava, J. Eckert, og A.K. Cheetham, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 403.
88. T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, og N. Stock, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2009, **48**, 5163.
89. T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, og N. Stock, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 3057.
90. P. Serra-Crespo, E.V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, og F. Kapteijn, *Chem. Mat.* 2011, **23**, 2565.
91. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, og M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 10223.
92. C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, og C. Riekell, *Nat. Mater.* 2007, **6**, 760.
93. M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, og F. Taulelle, *Chem. Mat.* 2012, **24**, 2462.
94. C. Volkringer, H. Leclerc, J.C. Lavalley, T. Loiseau, G. Férey, M. Daturi, og A. Vimont, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 5710.
95. J.S. Lee og S.H. Jhung, *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, **129**, 274.
96. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand, I. Margiolaki, D. Popov, M. Burghammer, og C. Riekell, *Cryst. Growth Des.* 2009, **9**, 2927.
97. C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim, og N. Stock, *Inorg. Chem.* 2010, **49**, 9852.
98. C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekell, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P.L. Llewellyn, og G.r. Férey, *Chem. Mat.* 2009, **21**, 5783.